

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH  
HMOT A DÍLCŮ  
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND  
COMPONENTS

## MOŽNOSTI STUDIA DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ V KLIMATICKÝCH PODMÍNKÁCH ANTARKTIDY

TESTING OF POLYMERIC MATERIALS UNDER CLIMATIC CONDITIONS OF ANTARTICA

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PETR MIČKAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. LUKÁŠ KRMÍČEK, Ph.D.

BRNO 2015



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	B3607 Stavební inženýrství
<b>Typ studijního programu</b>	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
<b>Studijní obor</b>	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

**Student** Petr Mičkal

**Název** Možnosti studia degradace polymerních materiálů v klimatických podmínkách Antarktidy

**Vedoucí bakalářské práce** RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.

**Datum zadání bakalářské práce** 30. 11. 2014

**Datum odevzdání bakalářské práce** 29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Děkan Fakulty stavební VUT

## **Podklady a literatura**

KRMÍČEK, L. Český výzkum v Antarktidě. Příroda, roč. 6., č. 7-8 (letní speciál), s. 40-45, Praha, 2013. ISSN: 1803-3318.

MEISSNER, B., ZILVAR, V. Fyzika polymerů. SNTL, Praha, 1987, 306 s. ISBN: 04-634-87.

PROŠEK, P. a kol. Antarktida. Academia, Praha 2013, 1. vyd., 348 s. ISBN: 978-80-200-2140-3.

STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I. Učební texty Univerzity T. Bati ve Zlíně, 2005, 106 s.

TOCHÁČEK, J. Polymery v Antarktidě. Události na VUT v Brně, Brno, 2014, roč. 24, č. 10, s. 13. ISSN 1211-4421.

## **Zásady pro vypracování**

Rešeršní část bakalářské práce bude v obecné rovině zaměřena na polymerní materiály a na zhodnocení možností testování jejich odolnosti v extrémních klimatických podmínkách Antarktidy (viz např. Tisková zpráva za VUT ze dne 22. 01. 2014). V praktické části se student zaměří na vyhodnocení zkoušek degradovaných polymerních materiálů, které byly v Antarktidě odebrány v průběhu jižní antarktické sezóny 2013-2014 správcem České vědecké stanice J.G. Mendela Ing. Bc. Pavlem Kaplerem, Ph.D. (Přírodovědecká fakulta MU). Při řešení praktické části práce student využije dohodnuté konzultace s Ing. Michaelem Tupým, Ph.D.

## **Struktura bakalářské/diplomové práce**

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....  
RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.  
Vedoucí bakalářské práce

**Abstrakt:**

Bakalářská práce se v obecné rovině zabývá polymerními materiály a zhodnocením možností testování jejich odolnosti v extrémně klimatických podmínkách Antarktidy. Jsou zde popsány polymerní materiály, jejich charakteristiky, struktury, rozdělení, vlastnosti a podrobnější popis vybraných polymerů. V další části jsou popsány základní typy degradací, kterým jsou polymery vystaveny v extrémních podmínkách antarktického klimatu. V praktické části je provedeno vyhodnocení zkoušek degradovaných polymerních materiálů, které byly v Antarktidě odebrány v průběhu jižní antarktické sezóny 2013-2014 správcem České vědecké stanice J.G. Mendela Ing. Bc. Pavlem Kaplerem, Ph.D.

**Abstract:**

The bachelor's thesis generally deals with polymer materials and evaluates the possibility of testing their resistance to extreme climates of Antarctica. Described herein are various polymer materials, their characteristics, structure, properties and more thorough and detailed descriptions of selected polymers. The next section describes the basic types of degradation these polymers are exposed to, when facing the extreme conditions of the Antarctic climate. The practical part contains evaluations of tests made on the degraded polymer materials that were collected in Antarctica during the southern Antarctic season of 2013-2014 by Ing. Bc. Pavel Kapler, Ph.D, who is a superintendent at the Czech scientific station JG Mendel.

**Klíčová slova:**

Polymery, degradace, testování, PVC, PE, Antarktida, UV záření, oxidace, DSC, FTIR

**Keywords:**

Polymers, degradation, testing, PVC, PE, Antarctica, UV radiation, oxidation, DSC, FTIR

### **Bibliografická citace VŠKP**

Petr Mičkal *Možnosti studia degradace polymerních materiálů v klimatických podmínkách Antarktidy*. Brno, 2015. 56 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a všechny použité zdroje informací jsem uvedl níže.

V Brně dne 29. 5. 2015

.....

Podpis autora

Petr Mičkal

## **Prohlášení o shodě listinné a elektronické formy VŠKP**

Prohlašuji, že elektronická forma této práce je stejná jako listinná forma.

V Brně dne 29. 5. 2015

.....

Podpis autora

Petr Mičkal

**Poděkování:**

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce RNDr. Lukáši Krmíčkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi velmi pomohly při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Michaeli Tupému, Ph.D. za odbornou pomoc, cenné rady a asistenci při vyhodnocení laboratorních zkoušek a Ing. Ámosi Dufkovi, Ph.D., za jeho pomoc s měřením vzorků DSC analýzou.

V Brně dne 29. 5. 2015

.....

Podpis autora

Petr Mičkal



## Obsah

A. Úvod.....	11
B. Cíl .....	11
C. Teoretická část.....	12
1. Polymery .....	12
1.1. Výroba .....	12
1.2. Struktura .....	14
1.2.1. Primární .....	14
1.2.2. Sekundární .....	16
1.2.3. Terciální.....	16
1.2.4. Kvartérní .....	17
1.3. Rozdělení .....	17
1.4. Vlastnosti .....	18
1.4.1. Mechanická pevnost .....	19
1.4.2. Rekce a chování za tepla .....	20
1.4.3. Fyzikální vlastnosti .....	22
1.4.4. Optické vlastnosti.....	23
1.5. Popis vybraných polymerních materiálů .....	24
1.5.1. Polyvinylchlorid.....	24
1.5.2. Měkčení PVC.....	25
1.5.3. Polyethylen .....	26
2. Degradace.....	27
2.1. Degradace působením UV záření a oxidací.....	28
2.1.1. Typy UV záření.....	28
2.1.2. Antarktická ozónová anomálie .....	29
2.1.3. Mechanismus fotooxidace .....	30
2.2. Termická degradace .....	31

2.2.1.	Termická degradace bez přístupu vzduchu.....	31
2.2.2.	Termická degradace s přítomností vzduchu .....	32
2.3.	Degradace způsobena mechanickým působením .....	33
2.3.1.	Pevnost a křehkost.....	33
2.3.2.	Houževnatost.....	34
2.4.	Degradace vodou a chemikáliemi .....	34
2.5.	Degradace enzymy a biologická degradace .....	35
3.	Možnosti testování odolnosti polymerních materiálů.....	36
3.1.	Entalpická termická analýza .....	36
3.2.	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací .....	38
3.2.1.	FTIR spektrometr s ART technikou .....	40
D.	Praktická část.....	41
4.	Vyhodnocení zkoušek degradovaných polymerů.....	41
4.1.	Vyhodnocení degradace PE trubky .....	41
4.2.	Vyhodnocení degradace PVC hydroizolace .....	45
4.3.	Závěrečné vyhodnocení zkoušek degradace.....	49
E.	Závěr .....	50
5.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	51
6.	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	54
7.	SEZNAM TABULEK .....	55

## A. Úvod

Polymerní materiály začínají svou cestu roku 1736, kdy se první sazenice přírodního kaučuku dostává do Evropy. Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, v jejichž makromolekule se, obdobně jako článek v řetězu, mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek, což můžeme využít při nahrazování „tradičních“ materiálů jako jsou například kovy, keramika, sklo, dřevo. To bylo také důvodem, proč polymerní materiály pronikly téměř do všech oborů lidské činnosti. Při vývoji polymerních materiálů je v poslední době kladen čím dál větší důraz na jejich životnost, zdravotní nezávadnost a zvýšenou požární odolnost. Většina těchto vlastností vychází ze zákonitosti degradace a stabilizace. Ve stavebnictví mají polymerní materiály široké uplatnění počínající ochranou elektrického, oken, podlahovin, potrubí, těsnění, hydroizolaci základových a střešních ploch, ale i různé konstrukční prvky.

## B. Cíl

Cílem bakalářské práce je zpracovat teoretický základ o polymerních materiálech a zhodnotit možnosti testování jejich odolnosti v extrémních klimatických podmínkách Antarktidy. Tento teoretický základ je následně využit při řešení praktické části práce, která je zaměřena na popis testování pilotních vzorků degradovaných polymerních materiálů exponovaných po dobu devíti let v klimatických podmínkách Antarktidy, (střešní fólie z měkčeného PVC, konkrétně pak střešní fólie z měkčeného polyvinylchloridu, trubka z polyetyleny), které byly odebrány v průběhu jižní antarktické sezóny 2013–2014.

## C. Teoretická část

### 1. Polymery

Polymery jsou vysokomolekulární organické sloučeniny, jak přírodní (celulóza, přírodní kaučuk, pryskyřice), tak synteticky vyráběné. Výrazný rozvoj požívání polymerních materiálů nastal v 50. letech 20. století, kdy se rozvinula petrochemie a výroba surovin pro výrobu polymerů (především etylen, styren, propylen), které byly vedlejšími produkty výroby benzínu a dalších pohonných hmot. Polymery jsou používány prakticky ve všech průmyslových oborech – automobilní průmysl, strojírenství, elektrotechnika, doprava, textilní a gumárenský průmysl a v neposlední řadě se velkou měrou uplatňují ve stavebnictví. Používají se pro nejrůznější aplikace od obalů (až 50% celkové produkce polyetylen, polypropylen), přes výrobky pro domácnost, sanitární produkty, hygienické výrobky, zdravotnické pomůcky (diagnostické přístroje, jednorázové aplikační pomůcky, atd.) až ke konstrukčním prvkům v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu. <sup>[1]</sup>

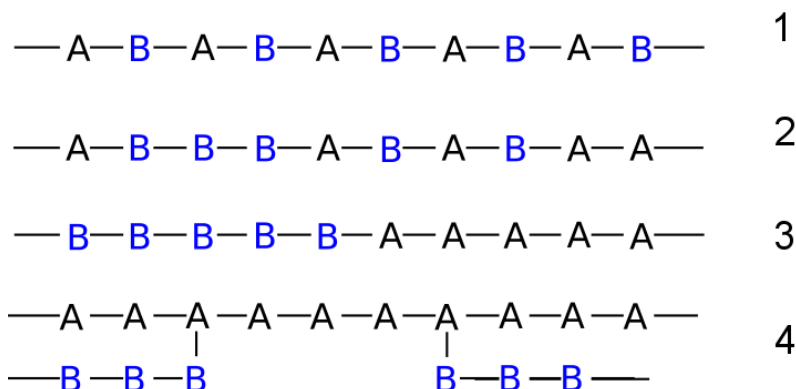
#### 1.1. Výroba

Ve své podstatě polymery představují řetězce na bázi uhlíku ( $-C-C-C-$  nebo  $-C-C-O-C-$  nebo  $-C-C-N-C-$  atd.). Další řetězce mohou být na bázi jiného prvku např. Si. Dle způsobu výroby rozdělujeme vysokomolekulární látky na hmoty vyrobené polymerací, polyadící, polykondenzací. <sup>[2], [3]</sup>

**Polymerace** je reakce, při níž vznikají spojením (řetězením) jednotlivých molekul látky makromolekulární, aniž by při tomto pochodu vznikaly vedlejší nízkomolekulární produkty. Výchozí sloučeniny nazýváme monomery, konečné produkty pak polymery. Polymerizací tedy v širším smyslu rozumíme všeobecně vznik makromolekul. Jednotlivé molekuly makromolekulárních látek mohou mít různou velikost (jsou to látky polymolekulární neboli polydisperzní). Množství molekul jednotlivého polymeračního stupně se dá vyjádřit distribuční křivkou, zpravidla se však spokojujeme jen se zjišťováním středního polymeračního stupně (počet stavebních jednotek zabudovaných do makromolekuly), případně střední molekulové hmotnosti. Velikost řetězců lze také charakterizovat poměrem střední molekulové hmotnosti polymerů a výchozího monomeru, což označujeme jako stupeň polyreakce. <sup>[2], [3]</sup>

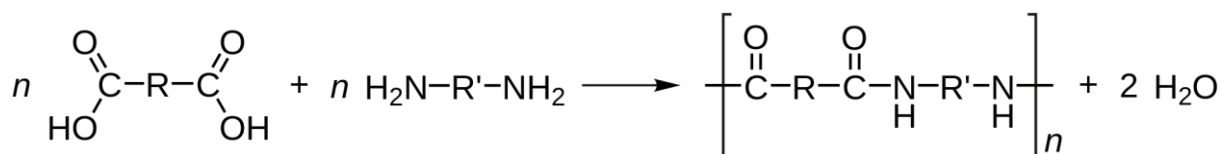
**Kopolymerace** se liší od polymerace tím, že řetězce vznikají spojováním různých monomerů. Tyto zcela nové makromolekuly mají zpravidla lepší vlastnosti, než z jednotlivých monomerů vyráběné polymery.<sup>[3]</sup>

Rozeznáváme tyto druhy kopolymerů:



Obr. 1: Druhy kopolymerů: 1- uspořádaný, 2- neuspořádaný, 3- blokový, 4- roubovaný<sup>[8]</sup>

**Polykondenzace** je chemická reakce, spojující dvě i více molekul jednoduchých látek v makromolekuly, přičemž se uvolňují jako vedlejší produkty nízkomolekulární látky (vody, amoniak, chlorovodík, apod.). Dochází k mnohonásobně opakované kondenzaci. Toto může nastat pouze tehdy, obsahují-li reagující nízkomolekulární látky alespoň dvě funkční skupiny, aby reakce mohla bez omezení probíhat na dvě strany. Jsou to například skupiny –OH, –NH<sub>2</sub>, –COH, –COOH atd. Při reakci dvou funkčních skupin vznikající látky s lineárními řetězci, které se stoupající teplotou měknou – přecházejí do taveniny. Reakcí monomeru se třemi funkčními skupinami vznikají látky s řetězci síťovanými v 3D prostoru, tyto se stoupající teplotou neměknou, netaví se a nejsou rozpustné.<sup>[3], [2]</sup>



Obr. 2: Příklad polykondenzace. Karboxylové skupiny a aminoskupiny monomerů reagují za tvorby polyamidu, uvolňuje se voda.<sup>[12]</sup>

**Polyadice** je stupňovitá polyreakce, stejně jako polykondenzace, na rozdíl od ní se však při spojování monomerních jednotek neuvolňuje žádná nízkomolekulární sloučenina. Při reakci funkčních skupin zúčastněných monomerů dochází k charakteristickému přesunu atomu vodíku z funkční skupiny jednoho typu na heteroatom funkční skupiny druhého typu.

Vzniká tak nový typ chemické vazby; elementární složení reakčního produktu je pochopitelně shodné se složením výchozí směsi monomerů. Podobně jako u polykondenzace se předpokládá stejná reaktivita funkčních skupin v monomerech, v oligomerech (tj. polymer s nízkým polymeračním stupněm, 2–10 monomerních jednotek) vzniklých jejich spojením i v polymerních produktech. Rovnováha polyadičních reakcí je za obvyklých reakčních podmínek výrazně posunuta ve prospěch vznikajících produktů a zpravidla se tedy neuvažuje reakce zpětná. Pojem polyadice zasluhuje na tomto místě ještě jedno vysvětlení. U řetězových polyreakcí se někdy uvádí, že monomer (nenasycená, nebo cyklická sloučenina) se v propagační reakci aduje na růstové centrum. Mnohonásobné opakování růstového kroku vyžadované pro vznik makromolekul by pak mohlo být formálně označeno jako polyadice.<sup>[6]</sup>  
[14]

## 1.2. Struktura

Jak již bylo uvedeno výše, polymerní materiály mají obrovské molekuly. Jejich relativní molekulová hmotnost se většinou pohybuje od desítek tisíc do milionů, je tedy o mnoho desítek řádů větší než nízkomolekulární látky. Například relativní molekulová hmotnost vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) činí 18. Proto základní stavební částice polymerů nazýváme makromolekuly. Vznikají spojením nízkomolekulárních látek – monomerů – chemickými vazbami. Homopolymery jsou polymery obsahující jediný druh stavební jednotky, vznikající polymerací jediného monomeru. Kopolymery jsou polymery obsahující dva a více druhů stavebních jednotek, vzniká polymerací více monomerů, tzv. kopolymerací. Struktury takto vytvářené dále dělíme na strukturu primární, sekundární, terciální a kvartérní.<sup>[14][7]</sup>

### 1.2.1. Primární

Primární (kovalentní) struktura udává složení a strukturu stavebních jednotek, pořadí stavebních jednotek a geometrické typy řetězců.

A) Složení a struktura stavebních jednotek – určují chemický typ polymerů.

## 1. Polymery s uhlíkatými řetězci

a) s jednoduchými vazbami v řetězci

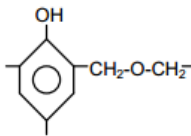
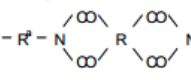
polyakryláty	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-$	R : alkyl, aryl
polyalkeny	$-\text{CR}^a\text{R}^b-\text{CR}^c\text{R}^d-$	R <sup>i</sup> : H nebo alkyl
polyhalogenalkeny	$-\text{CX}^a\text{X}^b-\text{CX}^c\text{X}^d-$	X <sup>i</sup> : H, halogen, alkyl, ...
polymethakryláty	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOR})(\text{CH}_3)-$	R : alkyl, aryl
vinylické polymery	$-\text{CHR}-\text{CH}_2-$	R : cokoliv

b) s násobnými vazbami v řetězci

polyalkiny	$-\text{CR}^a=\text{CR}^b-$	R <sup>i</sup> : H, alkyl, aryl
polyaryleny	$-\text{Ar}-$	Ar : arylen
polyeny	$-\text{R}^a-\text{CR}^b=\text{CR}^c-$	R <sup>a</sup> : alkylen R <sup>b,c</sup> : H, alkyl, aryl, hal

Tab. 1: Složení a struktura stavebních látek – primární struktura - část 1 <sup>[7]</sup>

## 2. Polymery s heteroatomy v řetězcích

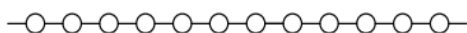
aminoplasty	$\text{>N}-\text{CH}_2-\text{N}<$	
	$\text{>N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}<$	
fenoplasty		
polyamidy	$-\text{R}^a-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^b-$	R <sup>i</sup> : alkylen, arylen
polyestery	$-\text{R}^a-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^b-$	R <sup>i</sup> : alkylen, arylen
polyethery	$-\text{R}^a-\text{O}-\text{R}^b-$	R <sup>i</sup> : alkylen, arylen
polyimidy		R : bis(alkylen, arylen) R <sup>a</sup> : alkylen, arylen
polykarbonáty	$-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	R : alkylen, arylen
polysiloxany	$-\text{O}-\text{SiR}^a\text{R}^b-$	R <sup>i</sup> : alkyl, aryl
polyuretany (polykarbamáty)	$-\text{R}^a-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^b-$	R <sup>i</sup> : alkylen, arylen

Tab. 2: Složení a struktura stavebních látek – primární struktura - část 2 <sup>[7]</sup>

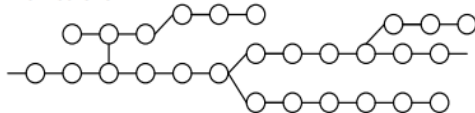
B) Pořadí stavebních jednotek – význam pouze u kopolymerů

C) Geometrické typy řetězců

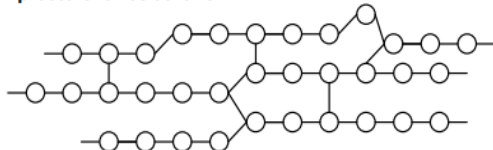
- lineární



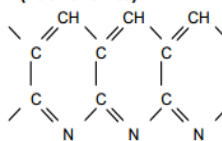
- rozvětvené



- prostorově zesíťované



- (žebříčkovité)



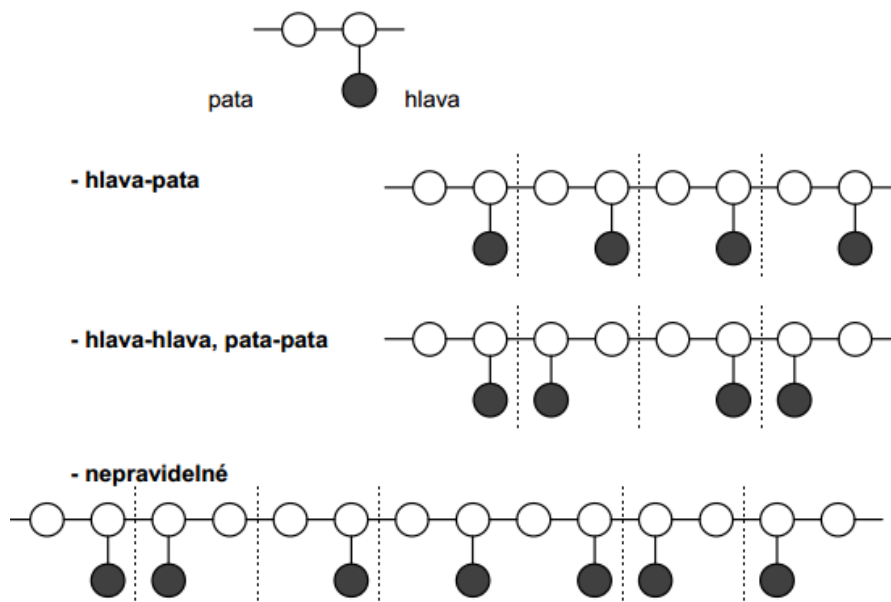
- (katenanové)



Obr. 3: Geometrické typy řetězců <sup>[7]</sup>

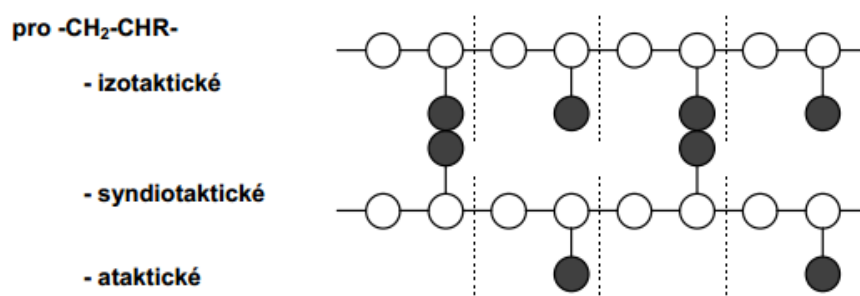
### 1.2.2. Sekundární

- A) Vzájemná prostorová orientace sousedních stavebních jednotek - má význam pouze u nesymetrických monomerů se substituenty na dvojné vazbě (nikoli etylen).



Obr. 4: Vzájemná prostorová orientace sousedních stavebních jednotek <sup>[7]</sup>

- B) Stereochemická orientace substituentů, tzv. takticita - má význam pro polymery propojené způsobem hlava-pata (způsob řazení monomerních jednotek) a obsahující asymetrické uhlíky.



Obr. 5: Stereochemická orientace substituentů <sup>[7]</sup>

### 1.2.3. Terciální

- A) Konformace statistického klubka - zcela nahodilé zmuchlání řetězce
- B) Maximálně natažený řetězec - v krystalických polymerech. Řetězce jsou pravidelně nataženy vedle sebe (struktura stabilizována interakcemi mezi řetězci)
- C) Spirálové konformace- řetězec stočen do spirály



#### 1.2.4. Kvartérní

- A) Krystalické polymery - řetězce s pravidelnými konformacemi pravidelně uspořádány v krystalech polymeru
- B) Amorfní polymery - řetězce nahodile uspořádány do nepravidelné molekulární struktury, a to buď stálé, nebo neustále se měnící.
- C) Částečně krystalické polymery – řetězce jsou v určitých oblastech uspořádány do pravidelné molekulární struktury a v jiných oblastech je jejich uspořádání nepravidelné.
- D) Roztoky polymerů a) agregáty makromolekul - nahodilý počet agregovaných molekul b) asociáty molekul - definované počty makromolekul (bílkoviny)

Typ kvartérní struktury je ovlivněn všemi nižšími stupni struktur a také teplotou a tepelnou historií vzniku polymeru. Kvartérní struktura nejvíce ovlivňuje fyzikální vlastnosti polymeru.<sup>[7]</sup>



Obr. 6: Strukturální ovlivnění nižšími stupni

#### 1.3. Rozdělení

Jelikož je polymerních materiálů velké množství (viz Tab. 3), lze je systematicky rozdělit dle různých hledisek. Příklady různých hledisek:

- A) Výchozí suroviny – přírodní (celuloid, galalit) a syntetické (PVC, PE, PA)
- B) Reakce probíhající při vzniku – polymerace (PVC, PP), polykondenzace (FF), polyadice (PUR)
- C) Chemické složení – vinylové polymery, polyolefiny, fenoplasty, aminoplasty, polyamidy, polyakryláty, aj.
- D) Chování za tepla – termoplasty, termosety
- E) Přetvářecích schopností – elastomery (vratné), plastomery (nevratné)
- F) Druh výrobku – desky, fólie, trubky, profily atd.
- G) Účel použití – tepelné a zvukové izolace, hydroizolace, antikoroční izolace atd.

V praxi se polymery označují obchodními názvy. To však neznamená, že stejný obchodní název od dvou výrobců vždy zaručuje stejné vlastnosti. V praxi nejvíce užívané jsou uvedeny v následující tabulce.<sup>[2]</sup>

Zkratka	Chemický název	Obchodní značení
CA	acetát celulózy	Wopalen
CN	nitrát celulózy	Celuloid
PVC	polyvinylchlorid	Novodur, Novoplast, Igelit
PP	polypropylen	Tatren, Hostalen
PIB	polyizobutylén	Opanol
PS	polystyrén	Krasten, Koplen
PVAc	polyvinylacetát	Duvillax
PMMA	polymethylmekrylát	Umaplex, Akrylon
PTFE (PF4)	potetrafluoretylén	Flexon, Teflon
PCTFE (PF3)	polytrifluórchlóretylén	Teflex
PE	polyetylen	Bralen, Alkathene
PA	polyamid	Silon, Nylon, Perlon, Dederon
PA6	polykaprolaktam	Silon, Kapron, Perlon
PA66	polyhexametylénadipamid	Nylon, Igamid
PC	polykarbonát	Makrolon
PUR	polyuretany	Molitan, Molotopren
FF	fenolformaldehydová pryskyř.	Bakelit
MeF (MF)	melaminoformaldehydová pryskyř.	Umacart
ABS	akrylonitrilbutadienstyren	Forsan, Sicoflex
SI	silikony	
UP	nenasycené polyestery	ChS - Polyester
EP	epoxidy	ChS - Epoxy

Tab. 3: Vybrané plastické hmoty a jejich obchodné názvy<sup>[2]</sup>

#### 1.4. Vlastnosti

Plastické hmoty nebo polymery, jak dnes nazýváme většinu makromolekulárních látek, které se dobře uplatňují ve stavebnictví, jsou lehké, mají pěkný vzhled, dají se dobře vybarvovat, snadno tvarovat, jsou prakticky nenasákavé, většinou chemicky odolné, mají výborné elektrické vlastnosti, malou tepelnou vodivost, dají se snadno spojovat, snadno se čistí a udržují a při výrobě dílců vznikající odpady se dají znovu zpracovat.<sup>[2], [4]</sup>

Mají však také pro stavební aplikace některé nevýhodné vlastnosti. Zejména je třeba uvést změny jejich vlastností teplotou, hořlavost, špatnou odolnost proti UV záření a působení povětrnostních vlivů, změny jejich vlastností při tzv. stárnutí, malou pevnost v tlaku (pevnost v tahu je často stejně velká jako pevnost v tlaku), velmi nízký modul pružnosti, velký součinitel teplotní roztažnosti, v některých případech i snadné mechanické poškození a křehkost za nižších teplot, apod.<sup>[2]</sup>

#### **1.4.1. Mechanická pevnost**

Pevnost polymerů snižují mikrostrukturální a technologické defekty. Rozměry mikrostrukturálních defektů závisejí na chemické a nadmolekulární struktuře. Jejich nebezpečí z hlediska vzniku předčasného, obvykle křehkého lomu, souvisí mimo jiné s omezenou schopností polymeru vytvářet plastické deformace. Kromě strukturálních charakteristik rozhodují o růstu defektu podmínky, za nichž vnější síly působí. Nejdůležitější jsou rychlost zatěžování a vlivy okolního prostředí (teploty, relativní vlhkosti vzduchu, popřípadě korozně působícího prostředí). Uvedené faktory ve vzájemné kombinaci rozhodují o tom, zda dojde k rychlému zvětšování defektu za vzniku trhlin.<sup>[7]</sup>

Nejčastěji se pevnost dělí na:

- a) Pevnost vyznačující se většími hodnotami napětí (krátkodobé, rázové namáhání),
- b) Pevnost vyznačující se malými hodnotami napětí (dlouhodobé nebo cyklické namáhání).

#### **Mez kluzu, mez pevnosti**

Nabývá důležitosti při krátkodobém zatížení. Mez kluzu je důležitá pro homogenní, semikrystalické, houževnaté termoplasty. Za normálních teplot se u těchto materiálů projevuje výrazná mez kluzu. Při vyšších rychlostech zatěžování klesá u plastů houževnatost a také se klesá mez kluzu.<sup>[19]</sup>

#### **Modul pružnosti v tahu**

Je velice proměnný v oblastech teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) při měnící se velikosti zatížení a doby zatížení. V praxi je proto využíván takzvaný konstrukční modul pružnosti  $E_k$ . Konstrukční modul pružnosti je závislý na teplotě, době zatěžování a velikosti napětí.<sup>[19]</sup>

## Rázová a vrubová houževnatost

Jedná se o vlastnosti materiálu (plastu), které nám určují vhodnost materiálu pro daný výrobek s vrubem. S poklesem teploty nám také klesá rázová a vrubová houževnatost materiálu. <sup>[19]</sup>

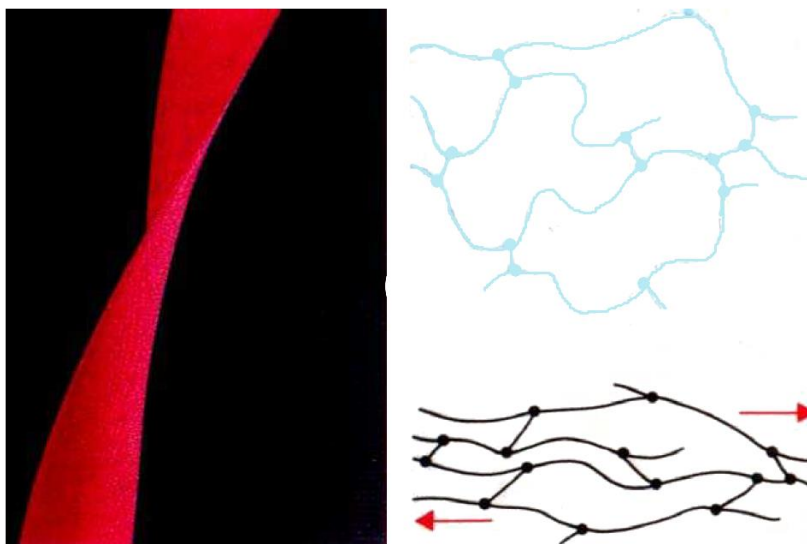
## Tažnost materiálu

Tažnost roste se zvyšující se teplotou plastu. Snižuje se při dlouhodobém působení světelného záření, chemických látek a nepříznivého venkovního prostředí – materiál degraduje. <sup>[19]</sup>

### 1.4.2. Rekce a chování za tepla

Podle základních termomechanických vlastností lze polymery za běžných laboratorních dělit na dvě základní skupiny. Tyto jsou elastomery a plastomery. <sup>[15]</sup>

**Elastomery** tzv. kaučuky jsou pružné polymery, které při pokojové teplotě rychle obnovují původní tvar a rozměry v momentě, kdy na polymer přestane působit síla, která na něj působila. Materiál plně obnoví své původní rozměry. Všechny elastomery jsou dvousložkové – báze + aktivační složka. <sup>[15], [17]</sup>



Obr. 7: Elastomer, který obsahuje mírně zesíťované řetězce a vlivem vnější síly dochází k jeho deformaci, která je vratná <sup>[18]</sup>

**Plastomery** tzv. plasty se vyznačují tím, že je jejich deformace při pokojové teplotě vratná jen do určité mezní hodnoty. Tuto hodnotu nazýváme kritické napět, po jeho

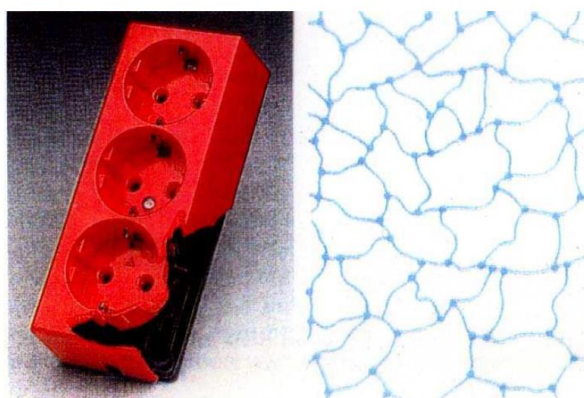
překročení dochází křehkého lomu v materiálu. Plastomery je dále možno dělit podle toho, jakým chemismem jsou hmoty tvořeny na reaktoplasty a termoplasty.<sup>[15]</sup>

**Termoplasty** lze opakovaně ohřevem převést do stavu taveniny nebo viskózního toku a ochlazením nechat ztuhnout při teplotách, které jsou charakteristické pro daný typ termoplastu. Základ recyklačních technologií termoplastů.<sup>[18]</sup>



*Obr. 8: Chování semikrystalického termoplastu při teplotě vyšší než teplota tečené plastu, který obsahuje lineární a mírně rozvětvené makromolekuly<sup>[18]</sup>*

**Reaktoplasty** procházejí při zpracovatelském procesu chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Reaktoplast je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný. Recyklace reaktoplastů je proto obtížnější než u termoplastů a vyžaduje jiné postupy.<sup>[18]</sup>



*Obr. 9: Reaktoplast je tvořen trojrozměrnou sítí a proto při působení vnější síly dochází k jeho destrukci<sup>[18]</sup>*

### **1.4.3. Fyzikální vlastnosti**

#### **Hořlavost**

Hořlavost je schopnost materiálu po zapálení hořet. Hořlavost každého plastu je podmíněna jeho chemickým složením. Další faktory, které mohou ovlivňovat hořlavost plastu, jsou tloušťka stěny zkušebního vzorku, jeho tvar a míra přístupu vzduchu k místu hoření. Retardéry hoření omezují přístup kyslíku k plastu a tím brání hoření nebo jej alespoň výrazně zpomalí. Účinné retardéry hoření jsou: hydroxid hlinitý, uhličitán amonný, hydrogenuhličitán amonný, kyselina boritá, síran barnatý a hořečnatý, fosforečnan amonný a močoviny. <sup>[19], [20]</sup>

#### **Navlhavost, nasákavost**

Vlhkost se může shromažďovat na povrchu jakéhokoliv plastu, některé však mají schopnost vodu v podobě páry z ovzduší absorbovat (navlhavé plasty). Množství vlhkosti z atmosférického vzduchu, které absorbuje navlhavý polymer, závisí na teplotě polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu. Navlhavý polymer vystavený atmosférickému vzduchu bude absorbovat vodní páry až do okamžiku, kdy nastane rovnováha s okolním vzduchem. Tento proces může trvat několik minut, ale také i několik dní. Záleží na typu polymeru a na relativní vlhkosti vzduchu. Proces absorbování vlhkosti i proces sušení je vratný a je řízen těmito základními parametry: teplotou polymeru relativní vlhkostí vzduchu (popř. rosným bodem vzduchu obklopující polymer), dobou sušení v předepsaném prostředí, cirkulací vzduchu v sušárně a rozměrech tělesa polymeru. Důsledky nadměrné vlhkosti v materiálu mohou mít za následek zhoršení fyzikálních vlastností, zvýšení tekutosti taveniny, zhoršení dielektrických ztrát, zhoršení tepelných vlastností, zhoršení pevnosti svaru apod. <sup>[26]</sup>

#### **Chemická odolnost**

Chemická odolnost polymerů vůči korozi je závislá především na jejich chemickém složení. Čím vyšší je stupeň zesítení polymerů, tím více odolává chemikáliím. V opačném případě může docházet k bobtnání, až rozpouštění. Plasty odolávají nejméně takovým chemikáliím, které mají obdobné chemické složení. Nepochlívající polymery odolávají dobře kyselinám, zásadám a polárním rozpouštědly. Polární plasty odolávají nepolárním rozpouštědly. <sup>[27]</sup>

Polymer	Stupeň odolnosti proti					
	vodě	rozhtokům soli	kyselinám	zásadám	oxidačním činidlům	rozpouštědlům
Polyefiny	1	1	1	1	2 až 3	1 až 2
Fluoroplasty	1	1	1	1	1	1
Polyvinylchlorid	1	1	1 až 2	1 až 2	2 až 3	1 až 3
Polystyrén	1	1	1 až 2	1	2 až 3	3 KN
Polymethylmethakrylát	2	1	2	2	2 až 3	3 KN
Polyakrylonitril	1	2 až 3	2 až 3	2 až 3	2 až 3	1 až 2
Polyethylentereftalát	1	1	2	3	3	1 až 3
Polykarbonáty	1	1	2 až 3	3	3	2 až 3 KN
Polyoxymethylén	1	1	2	2	3	1 až 3
Polyamidy	2	2	3 KN	2	3	1 až 3 KN
Polyurethany	2	2	3	2	3	1 až 3
Epoxidové pryskyřice	2	2	2	2	3	1 až 3
Polyesterové pryskyřice	1 až 2	1	1 až 2	3	3	1 až 2
1 - velká; 2 - střední; 3 - malá; KN - sklon ke korozi za působení napětí						

Tab. 4: Porovnání chemických odolností polymerů <sup>[27]</sup>

Rozpouštědlo	Polymer
Voda	polyakrylamid, polyvinylalkohol, polyethylénoxid, polyvinylpyrrolidon
Vroucí xylén	polyethylen, <b>polypropylén</b> , polystyren a kopolymery styrenu, <b>polyvinylchlorid</b> , polyakryláty, polytrifluórchlórethylén
Dimethylformamid	polyakrylonitril, <b>polyvinylchlorid</b> , polyoxymethalen, polyurethan
Chloroform	polystyrén a kopolymery styrenu, polyvinylacetát, polyakryláty, polymethylakryláty, polykarbonáty
Kyselina mravenčí	polyamidy, deriváty polyvinylalkoholu, polyurethan, močovina - melaminoformaldehydové kondenzáty (nezesíťované)
Nerostupné v uvedených rozpouštědlech	polyfluorohydroxyidy, polyethylentereftalát, všechny zesíťované polymery

Tab. 5: Rozpustnost polymerů ve vybraných rozpouštědlech <sup>[27]</sup>

#### 1.4.4. Optické vlastnosti

Obecně je většina polymerních látek neprůhledná či silně zakalená (vysokohustotní polyetylen HDPE – mikroténové sáčky), což je dáno hustě propletenou krystalickou sítí makromolekul přes níž viditelné světlo neprojde. Zákal polymeru se zřetelně ztrácí se snižujícím se podílem krystalické fáze. Čistě amorfni (nekrystalické) polymery jsou vysoce transparentní (lineární nízkohustotní polyetylen LLDPE – smršťovací fólie). Tyto polymery dále obsahují přísady regulující zpracovatelnost (mazadla), barvu (pigmenty), mohou také produkovat jemné změny ve spektrálních vlastnostech prostupu světla. <sup>[15], [28]</sup>

## 1.5. Popis vybraných polymerních materiálů

V této části se zaměříme na popis polymerních materiálů odebraných z české vědecké stanice na ostrově Jamese Rosse. Odebranými vzorky jsou střešní fólie vyrobená z měkčeného PVC a trubka vyrobená z polyetylenů.

### 1.5.1. Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid, zkráceně PVC, patří mezi nejstarší známé plastické hmoty. Vinylchlorid byl objeven již roku 1835 a možnosti jeho polymerizace v roce 1878. Dnes je PVC třetí nejvíce vyráběnou polymerní látkou (11 % světového trhu s polymery). Světová produkce PVC je v současnosti 43,6 milionů tun za rok a její produkce čím dál víc roste. Z původních 24,7 milionů tun v roce 2000 se v roce 2020 očekává nárůst produkce na 55,2 milionů tun.<sup>[2], [21]</sup>

Vinylchlorid monomer (zkráceně VCM) je plyn o bodu varu  $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lze ho tedy snadno zkapalnit. Protože ale vyvolává rakovinu jater a ledvin, je při výrobě a zpracování třeba dbát zvýšené opatrnosti. Lze jej dopravovat v ocelových bombách. Protože však velmi snadno polymeruje, musí se při skladování stabilizovat. Před polymerací se stabilizační látky vyfiltrují. V průmyslu se nejvíce využívá technik výroby pomocí suspenzní (80 %) a emulzní (10-15 %) polymerace. Jak při emulzním tak suspenzním procesu polymeruje VCM ve vodném prostředí. Mimo suspenzní a emulzní polymeraci jsou známy i polymerace blokové, roztokové a srážecí. Na počátku jakékoliv polymerace je do reaktoru nadávkována voda s některými dalšími aditivy. Jestliže plynná fáze obsahuje vzduch, musí být vypuštěn do atmosféry. Potřebu jeho odstraňování lze omezit použitím určitých technologií, jako je např. technologie s uzavřeným reaktorem. K zajištění nízké hladiny kyslíku se používá často vakuová pumpa. Plynná fáze reaktoru může být také propláchnuta inertním plynem např. dusíkem. Následně je do reaktoru nadávkován monomer. Polymerní reakce jsou exotermní, proto reaktory musí být vybaveny chladicím zařízením (chlazení vodou). Tlak v reaktoru se obvykle pohybuje v rozmezí 0,4 – 1,2 MPa a reakční teplota v rozmezí 35 – 70  $^{\circ}\text{C}$ . Na konci reakce je 85-95% VCM přeměněno na PVC. Zbytkový VCM je odstraněn stripováním suspenze polymeru nebo latexu, které jsou skladovány v zásobních nádržích nestripované suspenze/latexu. Stripování se provádí parou, dusíkem, vakuem (nebo v kombinaci) a teplotou. Následuje sušení. Vysušení se dosahuje kombinací teploty a průtoku sušicího vzduchu v sušárnách nejrůznějšího typu. První fáze sušení suspenzního PVC se provádí odstředováním, čímž se získá vlhký koláč. Konečné vysušení suspenzního PVC se provádí



různými metodami např. ve fluidní sušárně, cyklónové sušárně a proudové sušárně. Po vysušení se suspenzní PVC obvykle prosévá, aby se odstranily hrubé částice, které by mohly způsobovat problémy během zpracování. Emulzní PVC je tříděn a rozmělněn, jestliže to vyžaduje koncová aplikace. Drtiče/práškové mlýny mohou být kladivového typu nebo se skládají z třídiče a rotujícího rotoru, vybaveného hřebíky nebo tyčemi.<sup>[16], [2], [22], [9]</sup>

**Emulzní polymerace** – monomer je emulgovaný ve vodě, která obsahuje emulgátor a polymerací vzniká emulze - latex, resp. disperze (velikost částic je 0,01– 3  $\mu\text{m}$ ) polymeru ve vodě. Vzhledem k velikosti vzniklých částic mluvíme o pastotvorném typu PVC.<sup>[24], [2], [25]</sup>

**Suspenzní polymerizace** – monomer je mechanicky dispergován mícháním ve vodě nebo jiné kapalině, do níž je přidáno malé množství stabilizátoru suspenze. Polymer vypadává z roztoku ve formě jemných částic o velikosti 0,01 – 0,5 mm. Při suspenzní polymeraci je množství přidávaných stabilizačních látek mnohem menší než při polymeraci emulzní. To způsobuje, že PVC vyrobené tímto způsobem je tepelně stabilnější a má lepší mechanické vlastnosti.<sup>[23], [25]</sup>

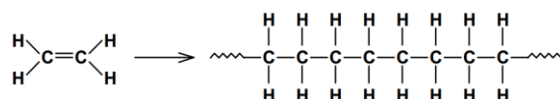
### 1.5.2. Měkčení PVC

Při zpracování PVC na různé výrobky se nevychází ze samotného polymeru, nýbrž ze směsi obsahující určité množství přísad. Při teplotách vyšších jak 180°C se polyvinylchlorid rozkládá za uvolňování chlorovodíku. Toto je jedním z důvodů, proč je nutno k PVC přidávat při jeho zpracování další vhodné přídavné látky, jako jsou např. stabilizátory. Dalším důvodem je úprava jeho různých chemických, fyzikálních, optických a mechanických vlastností. K těmto přídavným látkám patří změkčovadla, plniva, různé stabilizátory, pigmenty, barviva, nadouvadla, separátory, maziva, apod. Přítomnost těchto látek ovlivňuje přípravu i technologii zpracování PVC. V praxi se PVC zpracovává na tvrdé a měkčené výrobky. Tvrdý PVC může být zpracováván buď bez změkčovadel, anebo může také obsahovat nepatrné množství změkčujících látek. Množství maziv (změkčovadel) v tvrdém PVC se může pohybovat v množství 2 – 4 %. I toto téměř nepatrné množství může ve svém důsledku ovlivňovat jednak zpracovatelské, ale také užité vlastnosti. V případě měkčeného PVC mluvíme o směsi s přídavkem vyššího množství změkčovadla (nad 15%). Změkčovadla jsou v podstatě rozpouštědla PVC, která způsobují bobtnání a rozmotání makromolekul ze svých statických klubek. Pomocí změkčovadel lze dosáhnout vyšší ohebnosti polymerů, které jsou při nižších teplotách ve sklovitém stavu, tedy křehké. Změkčovadla jsou po chemické stránce málo těkavé organické látky, tuhé nebo kapalné. Smísením s polymery vytváří

solvatované částice PVC plavoucí ve změkčovadle. Až želatinací při teplotě nad cca 130 °C vzniká měkčené PVC (PVC přechází do gelového stavu). Tato měkčená směs se vyznačující sníženou viskozitou taveniny, elastického modulu a snížením skelného přechodu  $T_g$ . [24], [23]

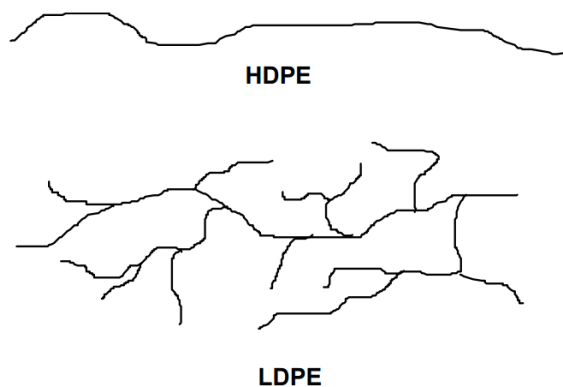
### 1.5.3. Polyethylen

Polyethylen (PE) je nejrozšířenější a nejlevnější polymer, který se dnes vyrábí. Světová produkce PE je v současnosti 88,3 milionů tun za rok (29 % světového trhu s polymery). Pojmem polyethylen označujeme homopolymery ethylenu a jeho kopolymery s malým obsahem komonomeru (do 10%). Jejich vlastnosti jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity. Ty zase závisejí především na způsobu výroby polyethylenu. Polyethylen je velice odolný vůči chemickým i mechanickým činitelům, odolný vůči vysokým i nízkým teplotám, je hydrofobní a je fyziologicky netečný. [38], [7]



Obr. 10: Polymerace ethylenu [14]

Existují dva základní typy polyethylenu. Pro jejich rozlišení máme různá kritéria, protože však všechny vlastnosti lze odvodit od struktury polymeru, stalo se základním kritériem rozvětvení makromolekul. Na jeho základě pak rozlišujeme lineární a rozvětvený typ polyethylenu. Lineární je dnes opět označován jako typ o vysoké hustotě, (PE-HD, z angl. High Density - vysoká hustota), rozvětvený naopak jako typ o nízké hustotě (PE-LD, z angl. Low Density – nízká hustota). Kromě nich se můžeme setkat ještě s polyethylenem o střední hustotě (PE-MD), lineárním polyethylenem o nízké hustotě (PE-LLD) a polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti (PE-UHMW – z angl. Ultra High Molecular Weight). [38], [15]



Obr. 11: Základní typy polyethylenu – lineární (HDPE), rozvětvený (LDPE) [7]

Dostatečně vysokomolekulární homopolymer ethylenů s vlastnostmi plastu se podařilo poprvé připravit roku 1935 polymerací ethylenů v plynné fázi za tlaku 100 MPa až 200 MPa při teplotě 150 °C až 400 °C za přítomnosti malého množství kyslíku jako iniciátoru. Časem byl postup modifikován. Kromě polymerace v plynné fázi se dnes uplatňuje také suspenzní, emulzní a roztoková polymerace za vysokého tlaku.<sup>[14]</sup>

*Tab. 6: Charakteristické vlastnosti polyethylenů<sup>[2]</sup>*

Vlastnost	Polyethylen	
	lineární	rozvětvený
Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\leq 960$	$\leq 930$
Krystalinita [%]	$\leq 93$	$\leq 64$
Pevnost v tahu [Mpa]	$\leq 25$	$\leq 10$

## 2. Degradace

Tato část bakalářské práce je zaměřena na degradaci polymerních materiálů s důrazem na ty degradace, které jsou intenzivnější v klimatických podmínkách Antarktidy. Pojem degradace se rozumí změna struktury a vlastností polymerů způsobená rozkladnými chemickými reakcemi. Dochází k eliminaci nízkomolekulárních látek z makromolekul. Degradace polymeru v jeho životních fázích, probíhá ve dvou krocích. První krok je krátkodobý a nastává během zpracovávání roztaveného polymeru, mimo vysoké teploty působí i fyzikální síly. Druhý krok je méně intenzivní, ale dlouhodobý. Probíhá již v pevném stavu. Chemické reakce probíhající při degradaci jsou například autooxidace (oxidace vzdušným kyslíkem), síťování (dochází k tvorbě 3D polymeru, vyskytuje se např. u PE), štěpení makromolekuly, dehydrochlorace (např. u PVC dochází k uvolnění halogenovodíku působením vysokých teplot). Mezi degradace polymerů patří i stárnutí polymerů. Do této oblasti zapadá například poškození polymerů způsobené vnějšími vlivy, zejména pak působení teploty, atmosférických plynů a v neposlední řadě slunečního záření. Při stárnutí dochází ke změně chemické struktury polymeru a mění se i mechanické a optické vlastnosti polymeru.<sup>[29]</sup>

## 2.1. Degradace působením UV záření a oxidací

Nejčastější typem degradace polymerních látek, používaných ve stavebnictví, je kombinace UV záření pocházejících ze slunečních paprsků v kombinaci s vzdušným kyslíkem.

Ultrafialové záření, zkráceně UV záření, je elektromagnetické záření o vlnové délce 100–400 nm leží a tedy pod hranicí viditelného spektra. Největší vliv má na plasty UV záření o vlnové délce 290–400 nm, což je cca 5 % celkové sluneční radiace dopadající na Zemi. Vzniklé radikály jsou schopny vyvolat degradační proces (štěpení nebo síťování makromolekulárních řetězců). Hmotnostní úbytek polymerů a změna mechanických vlastností polymerů je způsobena intenzitou dopadající sluneční energie, ta může být vyjádřena dobou vystavení záření — ovšem za konstantních podmínek. Během roku je sluneční záření nerovnoměrné. V letním období dopadá na Zemi kolem 75 % celkové sluneční energie, zatímco v zimním období je to naopak pouze 25 %. Spolu s UV zářením působí na polymerní materiál i vzdušný kyslík. Právě touto kombinací vzniká **fotooxidační degradace** polymerních materiálů.<sup>[16], [32]</sup>

### 2.1.1. Typy UV záření

UV záření je krátkovlnné záření o vysoké energii. Lidské oko toto záření nevidí, ale některá zvířata jej vnímají (např. ptáci, plazy a hmyz). UV záření rozdělujeme podle vlnových délek.

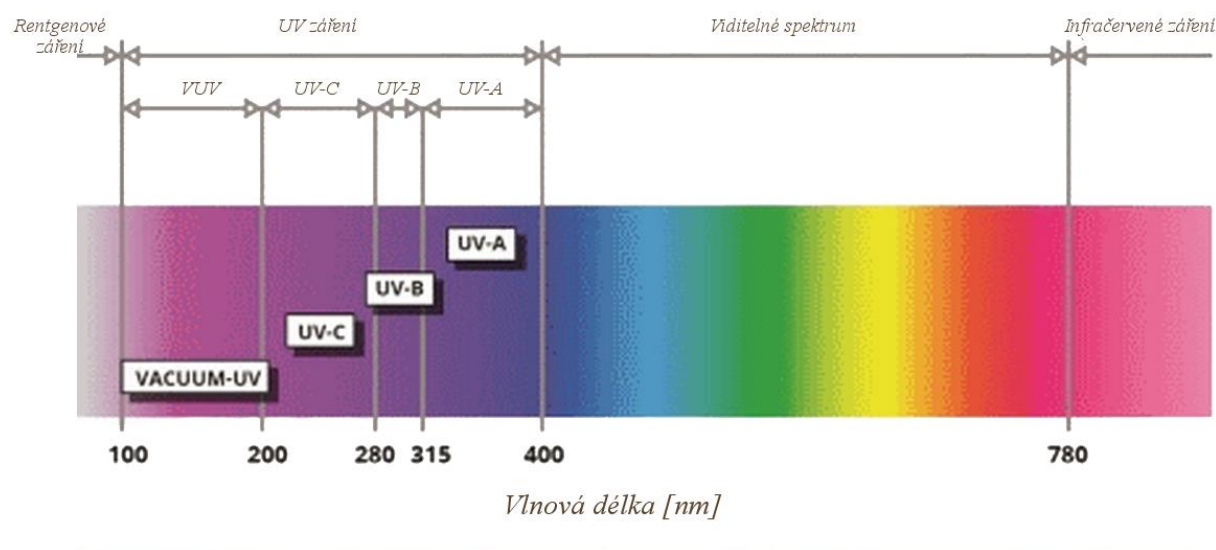
Název	Zkratka	Vlnová délka [nm]
Blízké	NUV	400 - 200
UV-A - Dlouhovlnné (černé světlo)	UVA	400 - 320
UV-B - Středovlnné	UVB	320 - 280
UV-C - Krátkovlnné (desinfekční)	UVC	pod 280
Hluboké	DUV	pod 300
Daleké (Vzduchoprázdné)	FUV, VUV	200 - 10
Extrémní	EUV, XUV	31 - 1

Tab. 7: Typy UV záření<sup>[32]</sup>

UV-C záření: Biologicky škodlivé záření UV-C je v čisté atmosféře naštěstí zcela absorbováno. Jeho energie se spotřebovává na fotodisociaci kyslíku a jeho přeměnu na ozón a v blízkosti zemského povrchu se vyskytuje jen z umělých zdrojů např. horského slunce.

UV-B záření: Je rovněž nebezpečné. Ve své kratší části (do vlnové délky 293 nm) je sice pohlcováno stratosférickým ozónem, zbytek však přes atmosféru proniká. Množství, které pronikne, se odvíjí od šíře ozónové vrstvy.

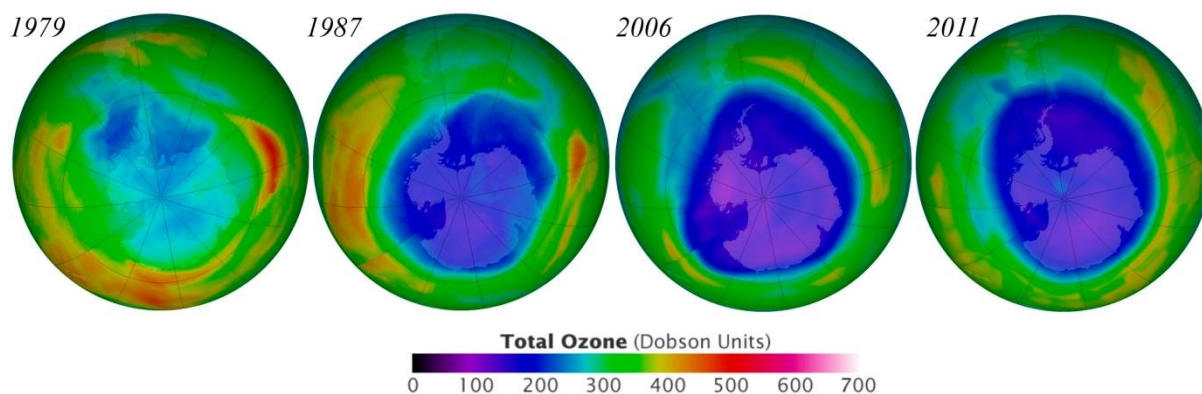
UV-A záření: Biologicky neškodné UV-A záření proniká nezeslabené k zemskému povrchu. Jedná se o složku UV záření, která je v naší zeměpisné šířce nejčastěji. <sup>[33]</sup> Jednotlivé rozsahy vlnových délek jsou zobrazeny na Obr. 12.



Obr. 12: Elektromagnetické spektrum <sup>[30]</sup>

### 2.1.2. Antarktická ozónová anomálie

Antarktická ozónová anomálie je fenoménem typickým pro antarktickou atmosféru, pro který se lidově používá označení „ozónová díra“. Jde o výrazný pokles koncentrace ozonu ze standardní úrovně převyšující 300 DU (DU značí Dobsonovu jednotku – odpovídá tloušťce čistého atmosférického ozónu, 100 DU = 1 mm) na hodnotu pod 220 DU, extrémně až ke koncentracím blízkým 100 DU. Ozónová anomálie je regionálně i časově poměrně proměnlivá, a to jak v periodě roku, tak v delším časovém období. Časový režim vývoje UV anomálie je však pravidelnější. V periodě roku se vyskytuje od druhé poloviny srpna do první poloviny listopadu a nejvýraznější je většinou ve druhé polovině září a začátkem října. Zeslabení ozónové vrstvy má za následek větší pronikání UV-B záření. To je sice velmi silně odraženo sněhovou pokrývkou (až 80 %), přesto je jeho zvýšená koncentrace pro většinu polymerů kritická, protože iniciuje fotooxidační štěpení jejich makromolekul. <sup>[34]</sup>



Obr. 13: Vývoj ozonové anomálie nad Antarktidou <sup>[31]</sup>

### 2.1.3. Mechanismus fotooxidace

Světelné záření dopadající na ozařovaný plast může být jeho povrchem odraženo, rozptýleno, propuštěno nebo absorbováno. Uvedené fotochemické změny probíhají, je-li UV záření polymerem absorbováno. Například karbonylová skupina  $C=O$  absorbuje vlnové záření o vlnové délce 187 nm a dále v rozmezí délek 280-320 nm. Vazba  $C-C$  pak absorbuje záření o vlnové délce 195 nm a 230 nm a 250 nm. Je-li energie světla větší, než energie vazby v polymerech, vazba se přetrhne. <sup>[15]</sup>

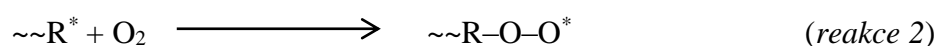
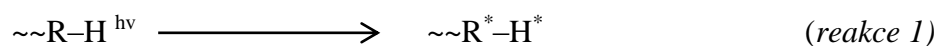
Vazba	Energie vazby [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Vazba	Energie vazby [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
C=N nitril	875	C-O	364
C=C	837	S-H	364
C=O	729	N-H	352
C=C	607	C-C alifatická	335
C=S	628	C-O ether	331
C-C aromatická	540	C-Cl	327
C-F	498	Si-H	314
C-H ethylen	444	Si-O	293
C-H methan	410	O-O peroxid	268
Si-O	373	C-N amid	222

Tab. 8: Energie vazeb některých polymerů <sup>[33]</sup>

$\lambda$ [nm]	E [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	E [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
800	150	350	342
700	171	320	374
600	200	310	386
500	239	300	399
400	299	295	406
		290	414

Tab. 9: Energie jednoho Einsteinu pro různé vlnové délky světla  $\lambda$  <sup>[33]</sup>

Celkový mechanismus fotooxidace probíhá tak, že po zachycení energetického kvanta chemickou vazbou řetězce polymeru dojde k roztržení této vazby a ke vzniku velmi reaktivních radikálů (*reakce 1*). Tento radikál ochotně reaguje s přítomným vzdušným kyslíkem, čímž přejde do formy hydroperoxidického radikálu (*reakce 2*). Produkt této reakce reaguje s jiným řetězcem polymeru. Pro vlastní stabilizaci odejme druhému polymeru vodík, čímž na něj předá svůj volný radikál. Svoji existenci zakončí vznikem organické kyslíkaté skupiny, např. hydroxylovou, peroxidovou, ketonem, aldehydem či karboxylem (*reakce 3*).<sup>[15]</sup>



Výsledkem této degradace je zhoršení mechanických vlastností polymeru, který postupně křehne a praská, je tedy nutná jejich ochrana. Ochrana polymerů spočívá v přidávku tzv. UV absorbentu, který pohlcuje UV záření a mění jej na tepelnou energii nebo na záření o větší vlnové délce. Pokud není vyžadována průhlednost, používají se pigmenty. Účinek pigmentu je ovlivněn jeho chemickým složením, velikostí částic, strukturou povrchu a barevným odstínem. Pokud musí polymer zůstat průhledný, je nutno použít rozpustné UV absorbenty. V praxi se osvědčily deriváty benzotriazolu a hydroxyfenonu, které mají schopnost absorbovat záření o vlnových délkách kratších než 400 nm.<sup>[15], [29]</sup>

## 2.2. Termická degradace

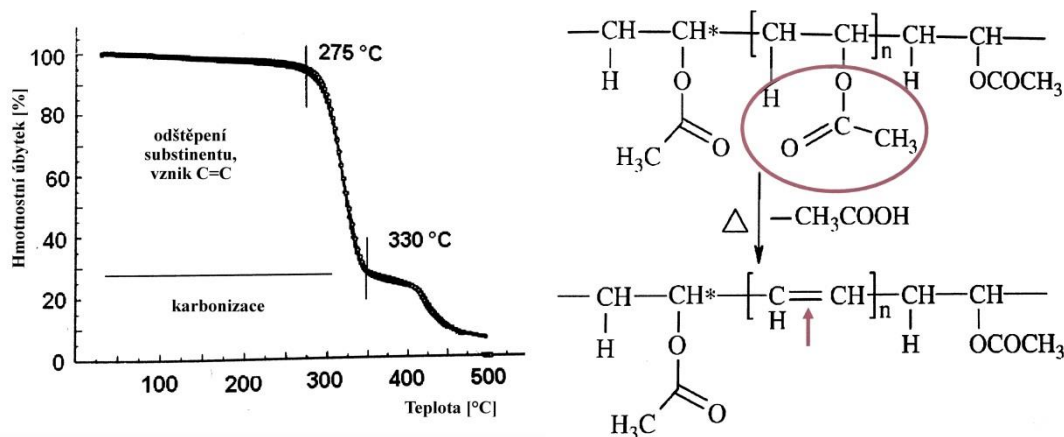
### 2.2.1. Termická degradace bez přístupu vzduchu

I když jsou polymerní látky značně citlivé na zvýšenou teplotu, s termickou či termooxidační degradací se ve stavebnictví běžně nesetkáváme. Tepelná stabilita polymerů leží pod teplotou 80 až 350 °C (v závislosti na typu polymeru). K takto vysokým teplotám dochází pouze při jejich zpracování, tzn. při výrobě požadovaného stavebního dílce nebo při svařování dílců. Obecně, zvýšením teploty může a nemusí k degradaci dojít. Dojde-li k degradaci, může degradace (destrukce) probíhat cestou:

- a) Depolymerizaci – polymer se zvýšenou teplotou rozkládá zpět na monomer (např. PS, PMMA – depolymerizují nad teplotou 200 °C)

b) Termodegradaci – nejčastěji dojde k odštěpení substituentu na řetězci makromolekul ve formě nízkomolekulárních sloučenin ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – kys. octová aj.)<sup>[15]</sup>

K depolymerizaci dochází jen u některých typů polymerů např. u polystyrenu či některých typů polyakrylátu. U většiny polymerů však probíhá degradace cestou termodegradace. Nejvíce náchylné na termodegradaci jsou vinylové polymery (PVC, PVAc).



Obr. 14-15: vlevo: Postupná termická degradace PVAc při teplotě 30-500 °C; vpravo: Chemismus termické degradace PVAc při teplotě 275-330 °C<sup>[15]</sup>

Jeden z nejpoužívanějších polymerů – polyvinylchlorid se zkratkou PVC je i předmětem praktické části této práce. V praxi se PVC neobejde bez přítomnosti stabilizátorů. Jeho technický rozklad probíhá již při 180 °C, ale chlorovodík se z PVC uvolňuje ve velkém množství až při teplotě 250-350 °C (cca 60 hm%). S dalším zvyšováním teploty se rozklad pozastaví až do teploty 430 °C, kdy se zbylý materiál rozkládá (uniká asi 15 % benzenů aj. organických složek). Nad 500 °C je za nepřístupu kyslíku karbonizovaný zbytek stálý, se zvyšováním teploty se dále nerozkládá. Toto je však jen několik desetin procent z původního vzorku<sup>[15]</sup>

### 2.2.2. Termická degradace s přítomností vzduchu

Zahříváme-li polymer v přítomnosti vzduchu, dojde vedle termické degradace k reakci polymeru s kyslíkem. Tento děj nazýváme termooxidací. Účinkem tepelné energie dochází k odštěpení nejslabších částí molekul a k tvorbě radikálů. Tyto radikály ochotně reagují s přítomným kyslíkem, což se projeví trháním hlavních vazeb řetězce. To má za následek úbytek váhy a poklesu pevnosti a elasticity materiálu, a také zhnědnutí a znehodnocení materiálu, obdobně jako bylo popsáno v kapitole 2.2.1, avšak s tím rozdílem. Že nedochází ke vzniku karbonizovaného zbytku (rezidia) a celkový rozklad polymeru je urychlen již od teplot



pod 100 °C — v závislosti na typu a citlivosti daného polymeru. Nejvíce náchylné k termooxidaci jsou kaučuky s dvojnou vazbou (NR, BR, SBR).<sup>[16],[15]</sup>

### 2.3. Degradace způsobena mechanickým působením

Ve stavební praxi k tomuto typu degradace příliš často nedochází. Defekt se může vyskytovat pouze při přepracování polymerů pod bodem měknutí (tání) polymerů, tzn. při studených tvářecích operacích (válcování, hutnění, mletí apod.). Při takových operacích dochází k působení vysokých smykových namáhání, které mechanicky působí na polymer a znehodnotí jej. Produktem takového typu degradace je trhání řetězců makromolekul, čímž se výrazně snižuje pevnost i tažnost materiálu. Rychlost degradace je závislá na teplotě, velikosti makromolekul polymerů, složení a struktuře polymeru. U polymerů hlavně sledujeme jejich pevnost a houževnatost.<sup>[15]</sup>

#### 2.3.1. Pevnost a křehkost

Pevnosti stavebního dílce bývá vždy o něco nižší než jeho tabelovaná hodnota daného materiálu. To je dáno různými nehomogenitami ve směsi. Z toho důvodu je většina teorií pevností polymerních materiálů založena na teorii nejslabšího článku. Z té vyplývá, že selhání pevnosti jednoho jakéhokoliv kritického elementu dílce vyvolá řetězovou reakci, která vede k lomu celého tělesa. Pokud tedy působí vnější napětí pouze lokálně, je velká pravděpodobnost změn ve struktuře (vznik trhlin). Není-li materiál dostatečně houževnatý, aby dokázal absorbovat přijatou mechanickou energii, dochází ke **křehkému lomu**. Trvalé a méně destruktivní změny mají spíše charakter plastické deformace, v takovém případě může jít o **tažný lom**. Mezi těmito typy lomu není ostrá hranice, přechod mezi nimi závisí především na teplotě. Při teplotě pod teplotou křehnutí  $T_B$  je lom křehký, nad  $T_B$  je lom tažný, přičemž vždy platí, teplota křehnutí  $T_B$  je menší než teplota skelného přechodu  $T_G$  ( $T_B < T_G$ ).<sup>[15]</sup>

Typickou zvláštností vyskytující se u polymerních materiálů je **dilatační plasticita**, vyvolaná tahovou silou. Proti běžným konstrukčním materiálům, kdy se ve slabším místě objeví trhlina, u polymerních materiálů se vytvoří zóna vyplněná porézním místem s vysoce orientovanými makromolekulami, která je viditelná pouhým okem a nazývá se puklina. Podmínkou vzniku této zóny je však působení síly kolmo k orientaci makromolekul<sup>[5],[16]</sup>

### 2.3.2. Houževnatost

Houževnatost patří spolu s pevností k nejdůležitějším materiálovým vlastnostem. Houževnatost souvisí se schopností materiálu rychle absorbovat energii, tedy deformovat se určitou rychlostí. Nejvyšší rázovou houževnatost vykazují elastomery, které mají vynikající elastické charakteristiky a útlumové vlastnosti. Plasty, jejichž teplota skelného přechodu je vyšší než standardní teplota okolí (20 °C), jsou při této teplotě křehké a při zkoušce pomocí Charpyho kladiva dojde k jejich přeražení. Naproti tomu polymery, u nichž je teplota zesklenní nižší než standardní teplota okolí, vykazují takovou houževnatost, že k jejich přeražení při zkoušce nedojde. V případě plastů jsou v takovém případě zkušební tělesa ve středu své délky opatřena vrubem. V důsledku přítomnosti vrubu dochází v jeho okolí ke koncentraci napětí a při rázovém namáhání pak nastává porušení těles i houževnatých plastů a hovoříme o tzv. vrubové houževnatosti.<sup>[36]</sup>

### 2.4. Degradace vodou a chemikáliemi

**Voda** na polymer působí jako vzdušná vlhkost i jako dešťová voda, sníh, rosa, mlha apod. Působí přímo na polymer nebo na jeho přísady a má účinek fyzikální, chemický a mechanický.

Fyzikální účinek vody je spojen s bobtnáním polymeru, se změnou jeho krystalinity a vyluhováním přísad a plniv. Voda může v některých polymerech působit jako změkčovaadlo, čímž ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti. Pokud dochází ke změnám obsahu vlhkosti polymerů citlivých na vlhkost, dochází ke změně jejich rozměrů, vznikají vnitřní pnutí, které vedou ke vzniku trhlinek, praskání materiálu, růstu pórovitosti, zvýšení nasákavosti. U některých polymerů snížení jejich vlhkosti vede naopak k uzavření jejich pórů a k omezení sorpce vlhkosti do polymeru. Vyluhování přísad polymeru kapalnou vodou negativně ovlivňuje jeho užité vlastnosti a zhoršuje stabilitu polymeru.

Mechanický účinek vody se projevuje v případě, je-li v povrchových pórech polymeru přítomná kapalná voda, která při poklesu teploty pod bod mrazu, přechází do pevného skupenství a zvětšuje svůj objem (o cca 10 %), což se projeví vznikem krystalizačního tlaku.

Chemický účinek vody souvisí s vymýváním všechny ve vodě rozpustných katalyzátorů a degradačních produktů, které by mohly katalyzovat další degradace – v tomto případě voda zpomaluje korozní reakce. Voda ale také vymývá antioxidanty a světelné stabilizátory, což naopak urychluje korozi polymeru. Voda, která vnikne do polymeru, působí jako

změkčovadlo a může zapříčinit bobtnání polymerů. Dále způsobuje i hydrolýzu polymerů. Hydrolyzovatelné skupiny mohou být v polymeru obsaženy nebo v něm vznikly při jeho oxidaci (fotooxidaci).<sup>[35]</sup>

**Chemikálie** mohou působit na polymery fyzikálně nebo chemicky, pak se zpravidla označují jako fyzikálně nebo chemicky aktivní prostředí. O odolnosti polymeru chemikáliím, rozhoduje chemické složení a struktura (podíl amorfních a krystalických oblastí) polymeru, přísady (plniva, změkčovadla, apod.), nečistoty, složení prostředí a podmínky jeho působení.

Fyzikální vliv chemikálií může způsobovat nabobtnávání polymeru a jeho přísad, případně jejich vymývání. Pokud polymer nabobtnává, dochází ke zvětšování objemu polymeru a ke změně jeho fyzikálních vlastností.

Chemický vliv chemikálií souvisí s reakcemi, které vedou k odbourávání polymerů v důsledku přetržení řetězce, síťování, změn v chemické struktuře, i postranních skupin polymeru a kombinací těchto reakcí. Již malé poškození polymeru způsobuje velké změny jeho vlastností, které se projeví např. tvrdnutím nebo naopak změknutím až lepivostí. Rychlost těchto reakcí roste exponenciálně s teplotou, a při teplotách nad teplotou skelného přechodu  $T_g$  dochází k dalšímu urychlení reakcí, protože je usnadněna difúze chemického činidla do polymeru.<sup>[35]</sup>

## **2.5. Degradace enzymy a biologická degradace**

Degradace enzymy je selektivním druhem hydrolytické reakce. To znamená, že daný enzym štěpí vždy jen jeden druh chemické vazby. Po chemické stránce jsou enzymy proteiny. Enzymy by však samy o sobě neplnili správnou funkci, kdyby neobsahovaly i účinnou složku koenzym.<sup>[15]</sup>

Biologická degradace je rozklad polymerních látek mikroorganismy (bakterie), hlodavci a hmyzem. Biologicky nebo také mikrobiologicky mohou být degradovány polymery obsahující hydrolyzovatelné vazby (např. polyurethany). Přítomnost skupin -OH, -CHO a -COOH snižuje odolnost polymeru vůči mikrobiologickému napadení. Produkty biodegradace jsou často barevné. Jako ochrana před biodegradací se osvědčily fungicidy (např. soli rtuti nebo mědi).<sup>[29]</sup>

### 3. Možnosti testování odolnosti polymerních materiálů

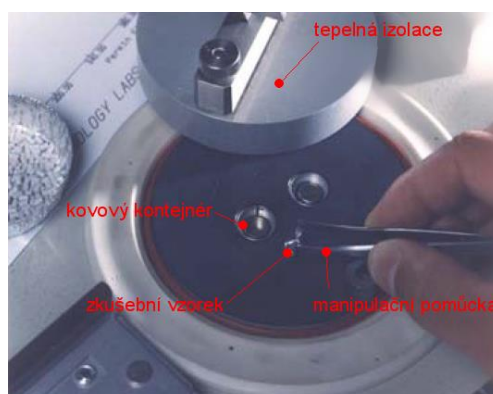
Tato část bakalářské práce se zaměřuje na možnosti testování odolnosti polymerních materiálů. Pro stanovení míry degradace polymerních materiálů bude použita a blíže charakterizována entalpická termická analýza (DSC) a infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).

#### 3.1. Entalpická termická analýza

Entalpická termická analýza, jinak nazývaná dle přístroje využívaného pro zkoušku, diferenciální skenovací kalorimetrie (zkráceně DSC) je termoanalytická technika k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkcí teploty. Metoda je tedy založena na přísunu tepelné energie tak, aby teploty vzorku a referenčního vzorku byly stejné. Obecně je teplotní program pro DSC nastaven pro lineární růst teploty s časem. Hodnoty, které možno získat jsou velmi cenné zvláště pro amorfní polymerní materiály jako je měkkčený PVC. Zvláště pak získaná hodnota teploty skelného přechodu napoví změny struktury polymeru, přítomnost chemické změny na řetězci, míru degradace i případnou ztrátu změkčovadla.<sup>[11]</sup>

Výsledkem DSC měření je grafická závislost diferenční rychlosti zahřívání ( $J.s^{-1}$ ) na teplotě. Plocha pod grafem je úměrná uvolňování či spotřebování tepla při reakci, integrál píku je roven množství tepla uvolněného či spotřebovaného fyzikálním přechodem či chemickou reakcí, výška píku je úměrná rychlosti reakce. V experimentálním uspořádání pracují vedle sebe dva oddělené tepelné okruhy — průměrný zahřívací regulátor a diferenční zahřívací regulátor. V prvním jsou teploty vzorku a standardu měřeny a průměrovány tak, že průměrná teplota obou vzrůstá lineárně. Diferenční tepelný regulátor monitoruje rozdíly mezi teplotami vzorku a standardu automaticky přizpůsobuje dodávku tepla tak, aby byly oba vzorky ve vyrovnané teplotě.<sup>[10]</sup>

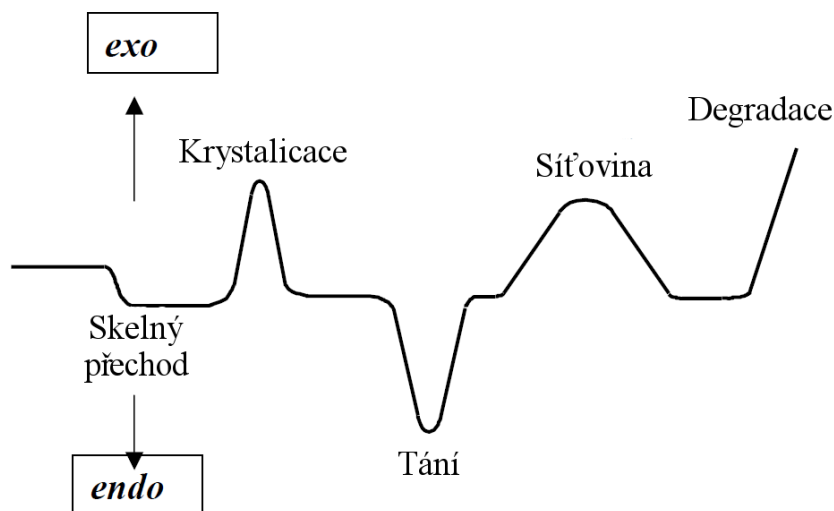
Pro analýzu postačují velmi malá množství vzorku (několik miligramů). Ta jsou umístěna v hliníkové fólii nebo v kovovém kontejneru pro zajištění přímého kontaktu s ohřívačem a tepelným senzorem a pro eliminaci atmosférických vlivů. Je nutno zdůraznit, že ani vzorku, ani kovových



Obr. 16: Detail měřících cel

kontejnerů se nesmí dotknout lidská ruka, neměly by být vystaveny přílišné vlhkosti. Výběr kovových kontejnerů je rovněž důležitý, čím menší je hmotnost pánvičky, tím je kalorimetr citlivější a jeho odezva rychlejší. Optimální by bylo nepoužívat kovové pánvičky žádné a vzorek pokládat přímo na měřicí platformu. Toto ale není v praxi možné. Převážně pak použití práškových či tekutých vzorku je pro měření vyloučeno, hrozí znečištění platformy kalorimetru. Pokud je to možné, je lepší vzorek před vlastním měřením roztavit, aby vytvořil homogenní vrstvu na dně kovového kontejneru. Není-li roztavení vzorku před měřením možné či žádoucí, je třeba snažit se vzorek rovnoměrně umístit na dno kovového kontejneru, popřípadě vzorek upěchovat pomocí čisté tyčinky. Protože teplota vzorku je měřena pomocí termočlánku umístěných pod oběma platformami, vzorky by měly mít co nejmenší tloušťku, jinak hrozí, že vzhledem k omezené tepelné vodivosti vzorku bude teplota v jeho horní části jiná než teplota v části spodní. Rozsah zahřívacích rychlostí se pohybuje mezi 0,5 až 80 °C·min<sup>-1</sup>, většinou však 10-20 °C·min<sup>-1</sup>. Teploty se monitorují platinovým odporovým čidlem.<sup>[10]</sup>

Jestliže je  $\Delta H$  pozitivní (endotermická reakce), je ohříváč vzorku zapnut a získáme pozitivní signál. Jestliže je  $\Delta H$  negativní (exotermická reakce), je zapnut referenční ohříváč a dostaneme signál negativní. Změna tepelné kapacity  $c_p$  vzorku i standardu se projeví změnou polohy základní čáry spektra a ostrý vzrůst základní čáry je typický pro skelný přechod polymerů. Rozdíl mezi aktuální základní čarou a nulovou čarou zařízení dělený tepelnou rychlostí je roven rozdílu tepelných kapacit mezi vzorkem a standardem. Jestliže známe koncentraci standardu, můžeme určit změnu tepelné kapacity  $c_p$  vzorku přes široký rozsah teplot.<sup>[10]</sup>

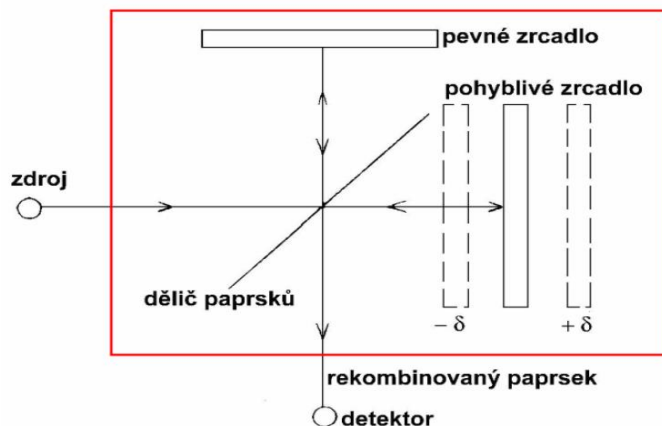


Obr. 17: Typická křivka DSC

### 3.2. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je analytická nedestruktivní metoda, kdy zkoumaný vzorek není analýzou nikterak poškozen, a přesto poskytuje informaci o svém složení. Získané hodnoty vibračních a rotačních energií souvisí s typem chemické vazby. To předurčuje FTIR spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí. Tato metodika může být využita k vyhodnocení míry degradace (změně chemismu) polymeru. Metoda je založená na schopnosti látky absorbovat elektromagnetické vlnění o vlnových délkách ( $\lambda$ ) 1 nm až 800 nm. Tuto oblast vlnových délek označujeme jako infračervená (IČ) záření a dělíme je na blízké (1000 až 20 nm), střední (20 až 2,5 nm), které má největší význam pro určování struktury, a daleké (2,5 až 0,8 nm). Když molekuly měřené látky absorbují infračervené záření, dochází ke zvýšení jejich vibrační a v plynné fázi také rotační energie. Infračervená absorpční spektra tak poskytují informaci o vibračních pohybech molekuly. Ty jsou pro ni charakteristické, a proto lze spekter využít při identifikaci látek a určování struktury.<sup>[11]</sup>

Závislost absorpčních vlastností vzorku na vlnovosti v oblasti IČ záření měříme pomocí infračerveného spektrometru. Zdrojem záření je keramická tyčinka, která při zahřátí na 1000 °C emituje spojité záření v infračervené oblasti. Hlavní částí spektrometru je interferometr, pracující nejčastěji na principu Michelsonova interferometru, jehož hlavními součástmi jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo. Pro střední infračervenou oblast se používá jako dělič paprsků polopropustné zrcadlo, které je vyrobeno depozicí tenké germaniové vrstvy na destičku z bromidu draselného.<sup>[11]</sup>



Obr. 18: Schéma Michelsonova interferometru<sup>[12]</sup>

Výsledkem FTIR je infračervené spektrum látky, tj. závislost procentuální propustnosti (tzv. transmittance) nebo absorpance na vlnótu nebo vlnové délce. Oblasti spekter označujeme jako absorpční pásy. Pro zjištění transmittance musíme nejdříve získat vlnóťovou závislost detekovaného signálu pro tok záření dopadající na vzorek (tzv. pozadí), poté stejnou závislost pro tok prošlý zkoumaným vzorkem. Nejběžněji používanými **detektory** jsou pyroelektrické detektory – deuterovaný triglycinsulfát (DTGS). Dražší přístroje jsou vybaveny citlivějším „mercury-cadmium-telluride“ (MCT) detektorem, který vyžaduje chlazení kapalným dusíkem. Tento typ detektoru se využívá např. při FTIR mikroskopii. <sup>[11]</sup>

vlnóet [cm <sup>-1</sup> ]	funkční skupina	poznámka
3400–3200	alkohol, O–H	široký pás o silné intenzitě
3500–3300	amin, N–H	úzký pás o malé intenzitě
3350–3260	alkin, $\equiv\text{C}-\text{H}$	úzký pás o střední intenzitě
3080–3020	alken, $=\text{C}-\text{H}$	úzký pás o střední intenzitě
3400–2400	karboxyl. kys, –OH	široký pás, překrývá se s C–H alkanu
2820–2700	H–C v H–C=O	dva ostré pásy o střední intenzitě
2250–2100	alkin, $-\text{C}\equiv\text{C}$	úzký pás o střední až malé intenzitě
2260–2200	nitril, $-\text{C}\equiv\text{N}$	úzký pás o střední až malé intenzitě
1750–1730	ester, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1730–1720	aldehyd, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1720–1680	karboxyl. kys, C=O	široký pás o silné intenzitě
1715–1700	keton, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1670–1645	alken, C=C	úzký pás o střední až malé intenzitě
1250–1050	éter C–O–C	úzký pás o silné intenzitě
1300–1050	ester C–O–C	široký pás o silné intenzitě

Tab. 10: Vlnóty charakteristických vibrací důležitých vazeb a skupin <sup>[11]</sup>

### 3.2.1. FTIR spektrometr s ATR technikou

Technika zeslabeného úplného odrazu (ATR - Attenuated Total Reflection) je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu, převážně umístěný v horizontálním uspořádání. Na něj se nanáší vzorek. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce úplného (totálního) odrazu. Měřený vzorek musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem kvůli dostatečnému průniku záření ve formě evanescentní vlny do vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém záření zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmisním režimu (kdy paprsek prochází napřímo vzorkem). Penetrační hloubka záření do povrchu vzorku je řádově v jednotkách  $\mu\text{m}$ , to znamená, že charakterizujeme pouze velmi tenké povrchové vrstvy vzorkovaného materiálu, avšak vzhledem k možnosti vícenásobného odrazu na fázovém rozhraní získáme velmi kvalitní spektrum, ekvivalentní transmisnímu spektru měřenému při tloušťce vzorku řádově desítek  $\mu\text{m}$ . Malá penetrační hloubka je naopak výhodou při měření silně absorbujících vodných roztoků, protože nedochází k deformaci tvaru pásů vody, a tudíž je možné je snadno odečítat. <sup>[39]</sup>



## D. Praktická část

Cílem praktické části je vyhodnocení zkoušek degradovaných polymerních materiálů, které byly v Antarktidě odebrány v průběhu jižní antarktické sezóny 2013-2014 správcem České vědecké stanice J.G. Mendela Ing. Pavlem Kaplerem, Ph.D.

Zkoušky míry degradace byly provedeny na vzorku střešní fólie z měkčeného polyvinylchloridu a vzorku z polyetylenové trubky. Při testování jsem se zaměřil na míru degradace akcelerovanou vlivem arktického klimatu pro pozdější využití polymerních materiálů v oblastech podobného klimatu, jakými jsou například Rusko, Kanada nebo naopak země v oblasti rovníku, kde je obdobně jako na Antarktidě zvýšená hodnota UV záření.

## 4. Vyhodnocení zkoušek degradovaných polymerů

### 4.1. Vyhodnocení degradace PE trubky

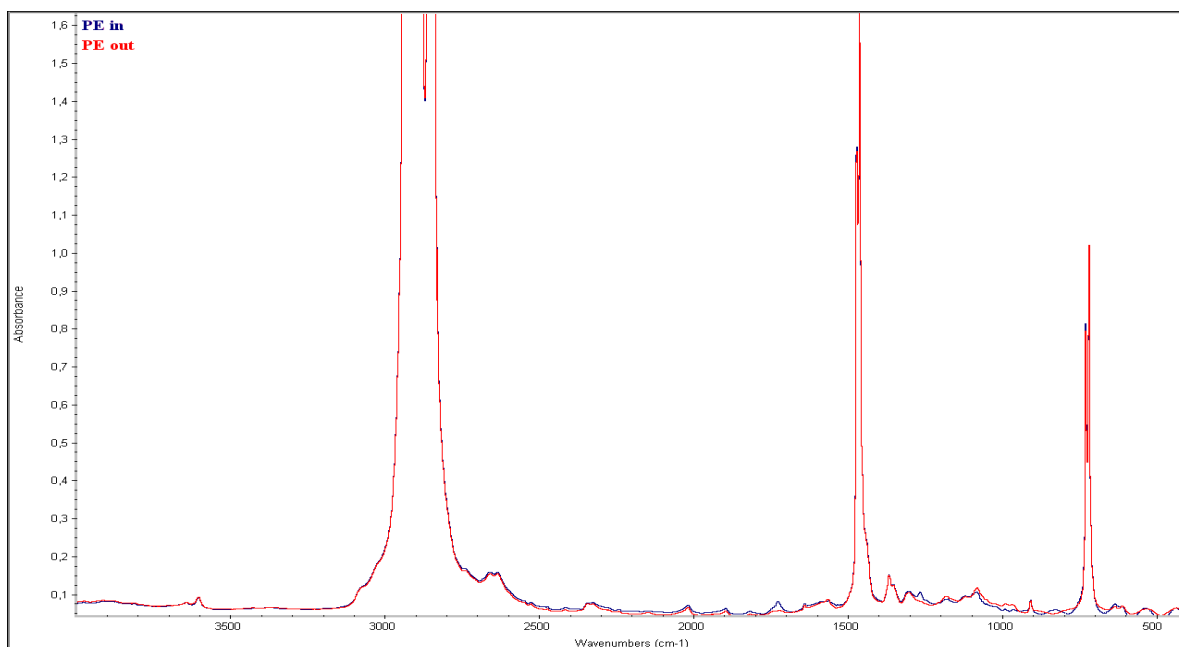
Dle výzkumných pracovníků Masarykovi univerzity (MU) měla být dodaná trubka PE trubka na přímém vystavení okolního prostředí, tedy vystavena UV paprskům. Očekávalo se tedy, že bude trubka na svém povrchu degradována tímto UV zářením a že bude tato degradace stanovitelná některou z použitých analytických metod. Pro stanovení fotooxidační degradace PE trubky byly použity dvě vhodné analytické metody – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a diferenciální kalorimetrie (DSC).

Vyhodnocení výsledků bylo nejprve provedeno metodou FTIR. Celkové spektrum je zobrazeno na Obr. 20. Spektra byla získána měřením transmisí fólie. Zde jsou spektra vnitřní (referenční) části PE trubky a vnější části trubky, který měla být dle pracovníků MU exponována UV zářením. Fólie byla získána odřezáním kousku z vnější / vnitřní části trubky, tento byl rozlisován na tloušťku 0,03 mm (Obr. 19) a následně změřen na FTIR spektrometru. Bylo použito měření na přístroji NIKOLET 380 s počtem měřících skenů 64. Před každým měřením bylo provedeno měření pozadí s počtem skenů 32. Tato měření neukázala žádné změny v chemické struktuře testovaného polymeru, i když byla provedena na více místech připravené fólie.

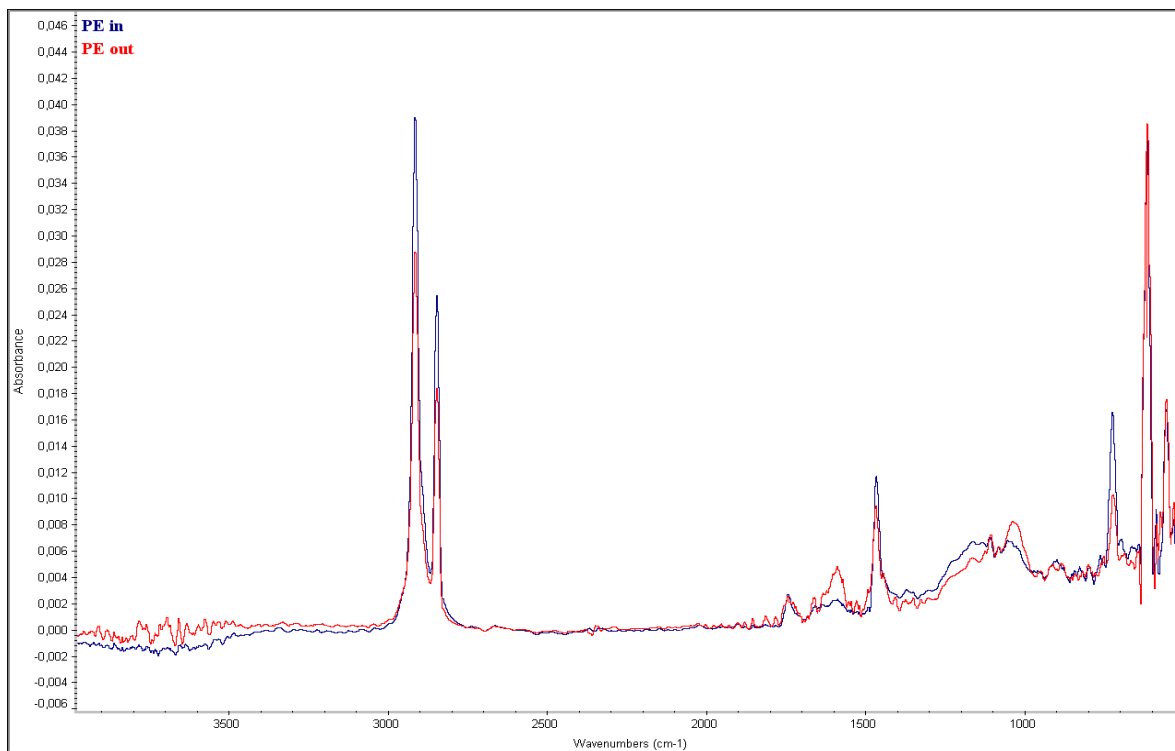


*Obr. 19: Rozlisovaná vnitřní část trubky*

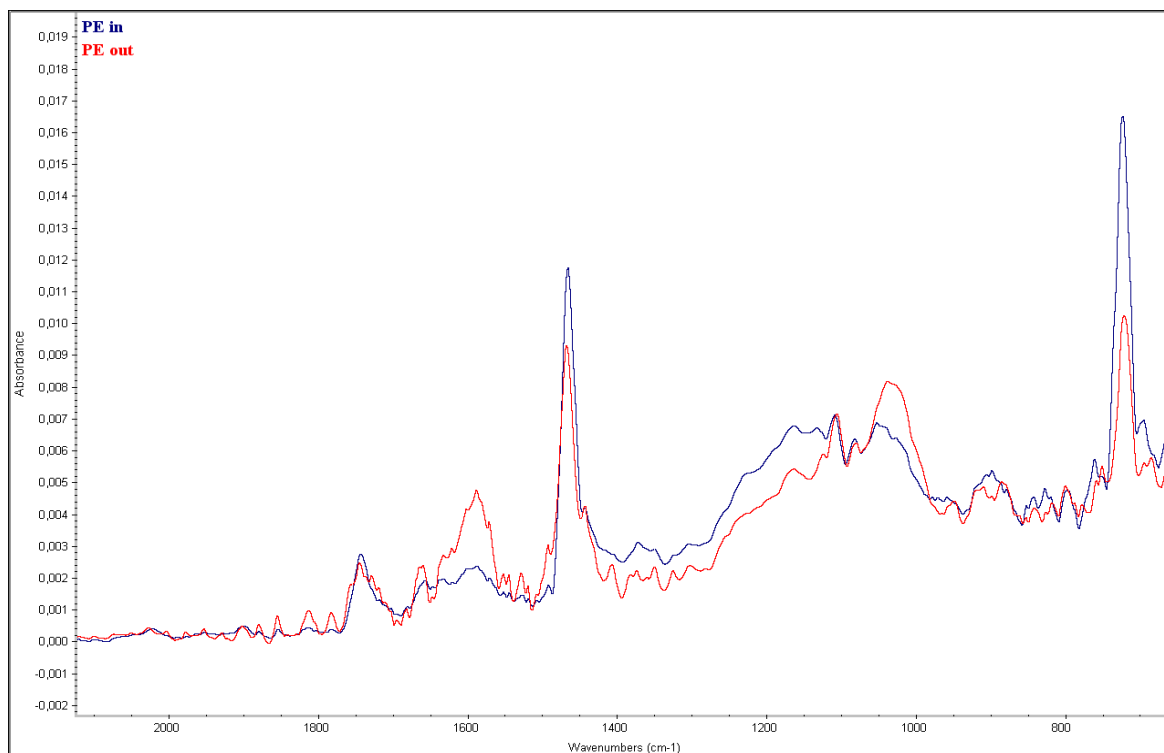
Z toho důvodu bylo provedeno FTIR měření metodou totální reflexe na ATR krystalu. Touto cestou bylo získáno spektrum, viditelné na Obr. 21. Touto metodou byl identifikován jediný rozdíl mezi vzorky a to pík v oblasti vlnočtů kolem  $1600\text{ cm}^{-1}$ , jak ukazuje detail spekter na Obr. 22. To však nenasvědčuje UV degradaci, která by měla být viditelná v oblasti kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  jako úzký a vysoký pík (byl-li tento materiál degradován). Tento pík v oblasti  $1600\text{ cm}^{-1}$  je nejspíše způsoben nečistotou než degradací jako takovou.



*Obr. 20: IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, měřeno transmisí*

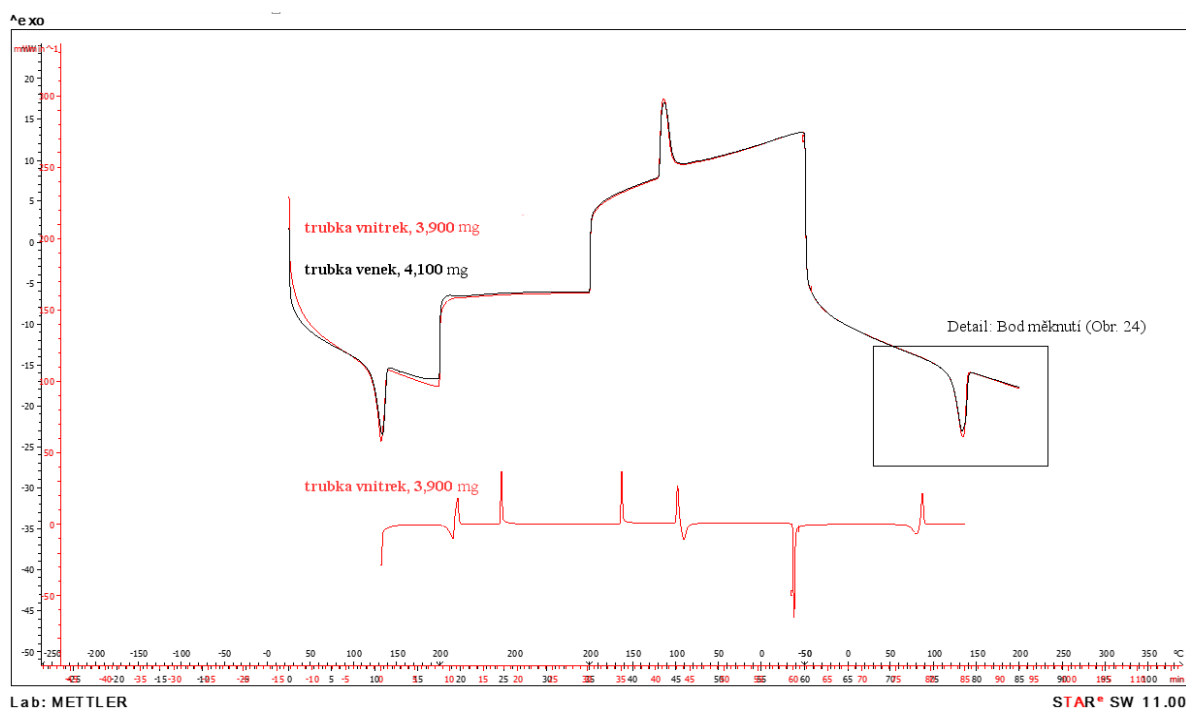


Obr. 21: IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, měřeno na ATR krystalu

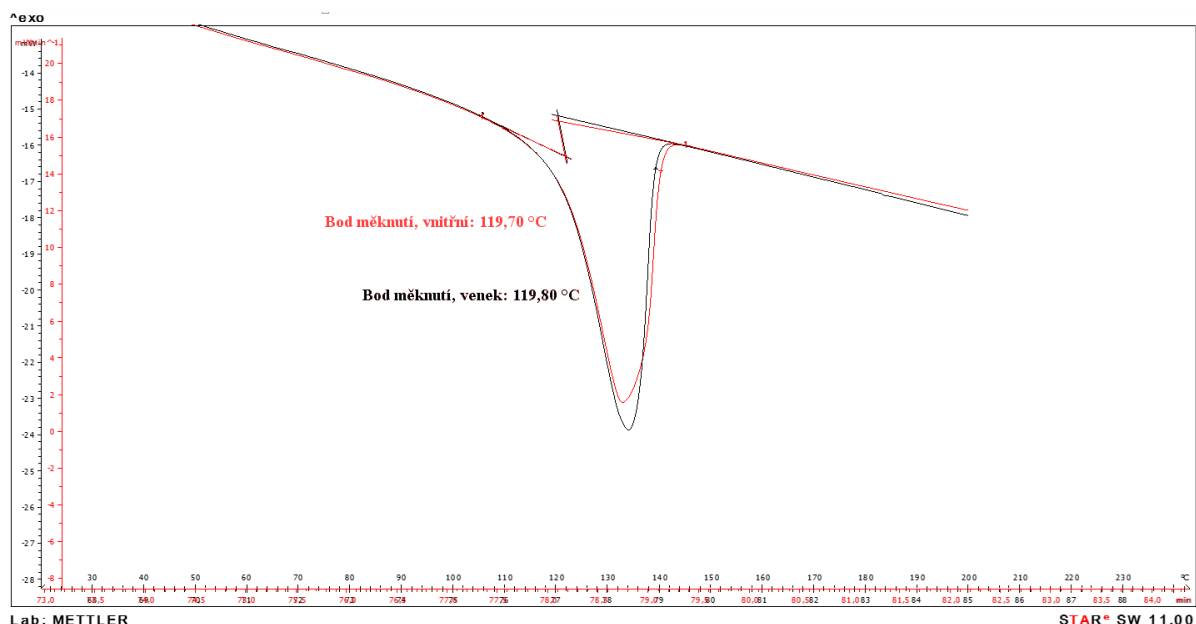


Obr. 22: IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, ATR krystal - detail

FTIR spektra neukázala, že tato trubka opravdu nebyla UV zářením degradována, proto byly tyto vzorky podrobeny kalorimetrické analýze (DSC). Ta měla za úkol stanovit změnu chemismu materiálu pomocí analýzy jejich fyzikálních vlastností, jako je změna teploty měknutí (tání), změnu krystalinity, příp. síťování, apod. K analýze byly použity vždy cca 4 mg vzorku, který byl zapouzdřen do hliníkového kelímku. Vzorek byl po vložení do přístroje podroben následujícímu teplotnímu režimu, aby se odboural vliv tepelné historie zkoušeného materiálu. Teplotní režim byl tedy následující: ohřev z 20 °C na 200 °C (1. krok) a ponechání této izotermie po dobu 5 minut (2. krok) – tímto se odbourala tepelná historie – orientace makromolekul PE. Poté byl vzorek ochlazen na -50 °C (3. krok), zde opět držen izotermicky po dobu 5 minut (4. krok) a následovalo samotné měření, ohřev z -50 na 200 °C (5. krok). Rychlost ohřevu / chlazení byla ve všech případech 10 °C/minutu. Měření probíhalo v proudu dusíku o rychlosti 50 ml/minutu, aby nedocházelo k případným oxidačním reakcím. Získané křivky z DSC analýzy PE trubky i se svou 1. derivací jsou zobrazeny na Obr. 23, detail s vyhodnocení bodu měknutí ( $T_f$ ) je pak zobrazen na Obr. 24.



Obr. 23: DSC analýza PE trubky, teplotní záznam a jeho 1. derivace



Obr. 24: DSC analýza PE trubky, teplotní záznam - detail

Z výsledků na Obr. 24 jde vidět, že DSC analýza stanovila bod měknutí PE, který byl u venkovní části trubky stanoven 119,80 °C a u vnitřní část trubky pak 119,70 °C. Bohužel, takové malé změny nevypovídají o žádné degradabilitě. Obě měření FTIR i DSC tedy proběhli úspěšně, ale UV degradace potvrzena nebyla.

#### 4.2. Vyhodnocení degradace PVC hydroizolace

Dalším krokem bylo stanovení fotooxidační degradace u hydroizolační fólie vyrobené z měkčeného PVC. Získaný vzorek hydroizolační fólie (HIF) se skládal ze dvou laminovaných vrstev. Spodní vrstva HIF byla tmavší a obsahovala nižší úroveň UV stabilizace než vrstva svrchní. Její tloušťka byla 0,9 mm. Naopak vrchní vrstva byla o málo tvrdší, více stabilizována na UV odolnost a její tloušťka byla 0,3 mm. Celková tloušťka laminované HIF byla 1,2 mm.



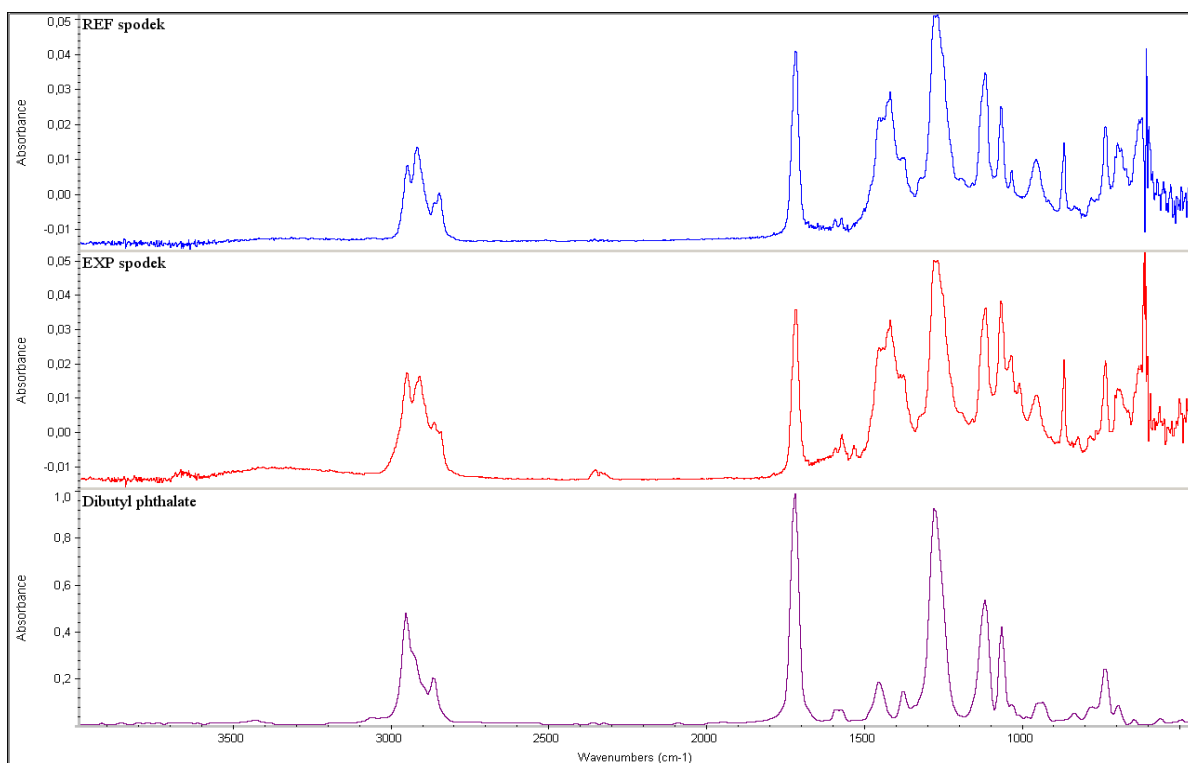
Obr. 25: Vizuální porovnání referenční HIF s exponovanou HIF

K vyhodnocení míry degradace bylo třeba získat stejný typ HIF jako byl aplikován na střeše budovy vědecké základny v Antarktidě. Bylo zjištěno, že tuto stanici na Antarktidě stavěla firma ZLÍNSTAV. Od ní bylo zjištěno, že byla při výstavbě využita HIF od dodavatele SIKKA, typ SARNAFIL. Byl sehnán konkrétní typ Sarnafilu (S 327–15) a s ním byla analytickými metodami porovnána míra degradace. K tomu byly využity již dříve uvedené analytické techniky – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a diferenciální kalorimetrie (DSC).

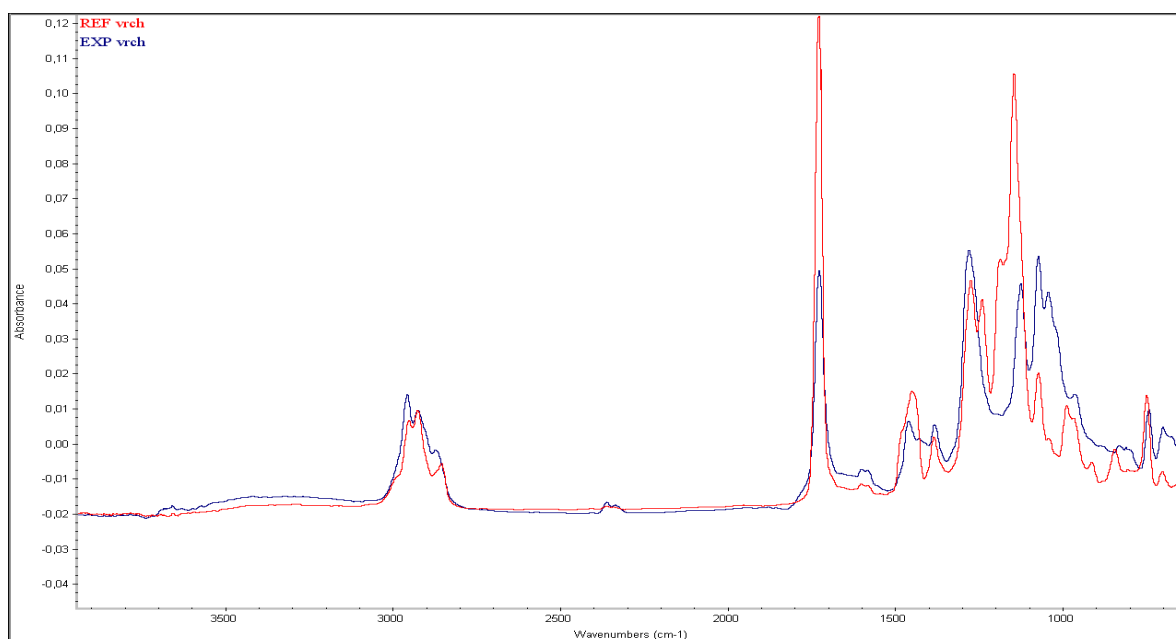
FTIR analýzou s využitím ATR krystalu byly analyzovány jednotlivé vrstvy exponované fólie z Antarktidy (EXP) i získaná fólie referenční (REF). Mezi sebou byly porovnány vrstvy vrchní (světlé, béžové) a vrstvy HIF spodní (šedé). Analýzou bylo zjištěno, že se jedná o měkčený PVC s použitím ftalátového změkčovadla dioktylftalátu DOP či diisononylftalátu DINP. Tato spektra jsou i s výsledkem z knihovny přiloženy v Obr. 26. Fialové spektrum (ftalátové změkčovadlo) ukazuje čistý DOP, který má velmi specifické píky pro změkčovadla PVC – estery ftalátů a to v oblastech vlnočtů  $1700\text{ cm}^{-1}$  (skupina  $\text{C}=\text{O}$ ), dva píky kolem  $1100\text{ cm}^{-1}$  a také při  $1250\text{ cm}^{-1}$ , ty patří k esterové  $-\text{COO}$  skupině. Typické pro organické sloučeniny jsou dva dvojpíky při vlnočtech  $2950\text{ cm}^{-1}$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Ty vystihují symetrickou, resp. asymetrickou vibraci  $-\text{CH}_2$ , resp.  $-\text{CH}_3$  skupin.

Na Obr. 27 jsou zobrazeny spektra vrchních vrstev HIF. Červené spektrum patří referenční fólii (nové), modré spektrum pak fólii exponované 9 let v podmínkách Antarktidy. Na spektrech jde vidět, že obsahují ftalátová změkčovadla, která jsou velmi dominantní a snadno měřitelná.

Skutečností je, že ani u vrchní ani spodní části HIF nebylo možné zjistit, zda došlo k degradaci HIF či nedošlo. To z důvodu toho, že i když byl pro porovnání použit stejný typ HIF jako ten který byl před 9 lety aplikován na Antarktidě, se za tuto dobu výroby výrazně změnila receptura obou vrstev HIF. Referenční vzorky jsou tedy neporovnatelné a degradaci není možné zjistit. Na HIF získané z Antarktidy však bylo viditelné, že béžová vrstva je zahnědlá a že k degradaci zcela jistě došlo. Pro porovnání je však třeba mít shodný kousek HIF, jako byl před 9 lety použit na výstavbu vědecké stanice MU.



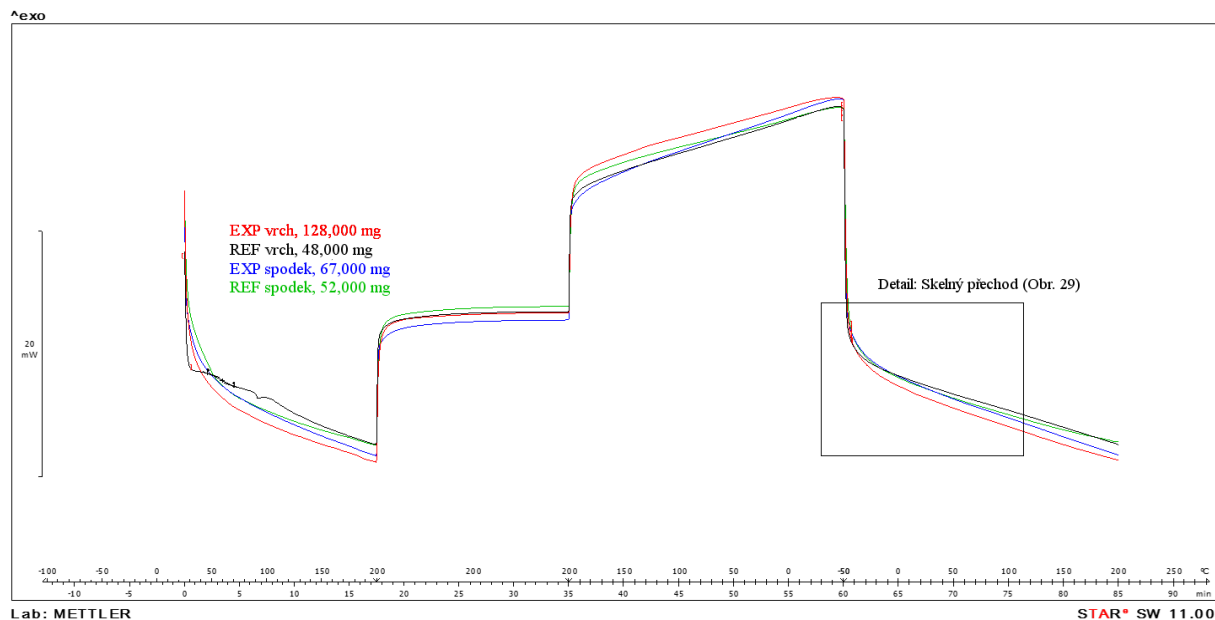
Obr. 26: IČ spektrum PVC hydroizolace – spodní vrstvy + knihovna, měřeno na ATR krystalu



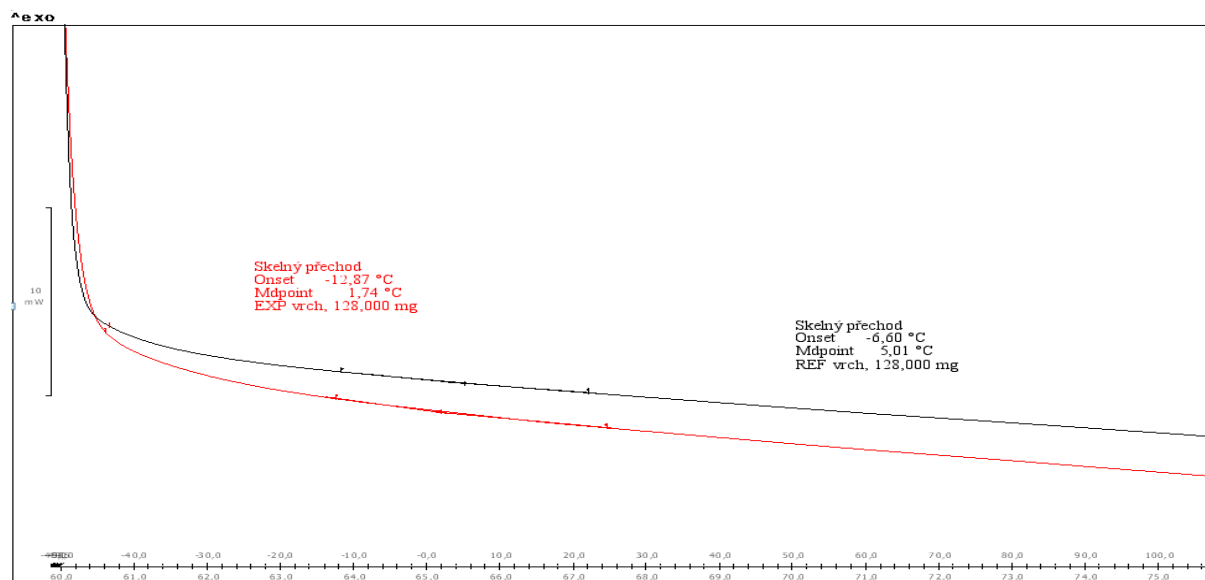
Obr. 27: IČ spektrum PVC hydroizolace – vrchní vrstvy + knihovna, měřeno na ATR krystalu

I když nebylo možné identifikovat míru degradace FTIR analýzou byly tyto vzorky podrobeny měření kalorimetrie (DSC). Ani toto měření však nepřineslo žádná zajímavá data. Měřicí program pro DSC byl zvolen stejný jako v případě analýzy PE trubky. Očekávalo se

tedy, že bude nalezena hodnota  $T_g$  (nikoliv  $T_f$ , jako tomu bylo v případě PE), která popíše, zda došlo ke změně tvrdosti HIF vlivem migrace změkčovadla či dehydrochlorace PVC způsobené právě fotooxidací podmínkami Antarktidy. Celkový průběh křivek je zobrazen na Obr. 28.



Obr. 28: DSC analýza HIF, REF + EXP vzorek, spodní i vrchní část



Obr. 29: DSC analýza HIF, REF + EXP vrchní část, detail na očekávaný  $T_g$  přechod

Na Obr. 29 je pak zobrazen detail místa, kde by měl být viděn skelný přechod použitého PVC. Tento však nebyl vůbec zaznamenanatelný, což mohlo být pravděpodobně způsobeno vysokým množstvím použitého vzorku (kolem 100 mg). Pro tuto analýzu by mělo být



nejspíše použito do 10 mg, což by mělo tuto přechodovou oblast více zviditelnit. Nicméně, ani touto metodou nebylo možné degradaci identifikovat a to jak z hlediska nemožnosti nalézt skelný přechod, tak i z hlediska srovnávání odlišných materiálů, jak již bylo popsáno u analýzy FTIR.

#### **4.3. Závěrečné vyhodnocení zkoušek degradace**

V praktické části bakalářské práce byly provedené zkoušky pro stanovení míry degradace pilotních vzorků polymerních materiálů exponovaných po dobu devíti let v klimatických podmínkách Antarktidy.

Prvním testovaným polymerem byla plastová trubka z polyetyleny. Vyhodnocení míry degradace trubky bylo nejprve provedeno metodou FTIR, přičemž se vnitřní část trubky uvažovala jako referenční a vnější strana jako strana exponovaná UV záření. Tato měření neukázala žádné změny v chemické struktuře testovaného polymeru, i když byla provedena na více místech připravené fólie. Z toho důvodu bylo provedeno FTIR měření metodou totální reflexe na ATR krystalu. Touto metodou byl identifikován jediný rozdíl mezi vzorky a to pík v oblasti vlnočtů kolem  $1600\text{ cm}^{-1}$ , to však nenasvědčuje UV degradaci, která by měla být viditelná v oblasti kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  jako úzký a vysoký pík. Tento pík v oblasti  $1600\text{ cm}^{-1}$  je nejspíše způsoben nečistotou než degradací jako takovou. Jelikož FTIR spektra neukázala, že tato trubka opravdu nebyla UV zářením degradována, byly tyto vzorky podrobeny kalorimetrické analýze (DSC). Z výsledků DSC analýzy byl stanoven bod měknutí PE, který byl u venkovní části trubky stanoven  $119,70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a vnitřní část trubky pak  $119,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bohužel, takové malé změny nevypovídají o žádné degradabilitě. Obě měření FTIR i DSC tedy proběhly úspěšně, ale UV degradace potvrzena nebyla. Výsledky měření ukázala, že PE trubka nebyla UV zářením vůbec zdegradována. Nejprve byla hledána chyba ve výsledcích, měření byla opakována a byly zkoušeny i jiné metody těchto stanovení (u FTIR). Jak bylo nakonec z měření zjištěno, PE trubka nevykazovala na spektrech žádné degradace, protože je ani vykazovat nemohla. Od vědeckých pracovníků z Masarykovy univerzity bylo nakonec zjištěno, že tato trubka sice byla exponována při venkovních podmínkách na ostrově Jamese Rosse v Antarktidě, avšak tato trubka byla překryta ještě jinou trubkou (byla uvnitř trubky). Z toho důvodu ani nemohla být okolním UV zářením nikterak exponována a uvedenými analytickými metodami nebylo možné najít jakoukoliv změnu v její chemické struktuře.

Druhým testovaným polymerem byla střešní hydroizolační fólie z měkčeného polyvinylchloridu. Nejprve bylo provedeno FTIR měření s využitím ATR krystalu. Ačkoliv byl pro stanovení míry degradace použit referenční vzorek fólie stejného typu, jeho chemické složení se po 9 letech modifikací receptury změnilo natolik, že ho nelze pro vyhodnocení použít a míru degradace exponovaných vzorků tedy nelze určit. I přes tento fakt bylo na PVC provedena analýza DSC. Měření však opět nepřineslo výsledky o míře degradace, jelikož se nepodařilo určit teplota skelného přechodu, ale hlavně díky tomu, že srovnávané vzorky (referenční/exponovaný) jsou z materiálu odlišného chemického složení.

## **E. Závěr**

Bakalářská práce je v její teoretické části v obecné rovině zaměřena na polymerní materiály, možnosti jejich výroby, strukturálního rozdělení, jejich vlastností a bližšího popisu polymerních materiálů, z nichž jsou vyrobeny testované vzorky degradovaných polymerních materiálů. Dále jsou popsány typy degradace, které se u polymerních materiálů mohou vyskytovat s vyšším důrazem na degradace akcelerované extrémními klimatickými podmínkami Antarktidy a také možnosti testování míry této degradace.

Tento teoretický základ je následně využit při řešení praktické části bakalářské práce, která je zaměřena na vyhodnocení zkoušek míry degradace testovaných pilotních vzorků degradovaných polymerních materiálů exponovaných po dobu devíti let v klimatických podmínkách Antarktidy, (střešní fólie z měkčeného PVC, konkrétně pak střešní fólie z měkčeného polyvinylchloridu, trubka z polyetyleny), které byly odebrány v průběhu jižní antarktické sezóny 2013–2014. Nedostatečné technické podklady k analýze polymerním materiálům však neumožnili určení míry jejich degradace, tedy se ani u jednoho analyzovaného materiálu nepodařilo prokázat degradaci vlivem působení arktických klimatických podmínek. Na závěr je praktická část podrobena celkovému zhodnocení provedených zkoušek míry degradace polymerních materiálů.

## 5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BODNÁROVÁ, L., *Kompozitní materiály ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002, 122 s. ISBN 8021422661.
- [2] DROCHYTKA, R., *Plastické látky ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1998, 122 s. ISBN 80-214-1148-1.
- [3] ADÁMEK, J., KOUKAL J. *Stavební materiály*. 1. vyd. Brno: CERM, 1997, 205 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0631-3.
- [4] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Učební texty Univerzity T. Bati ve Zlíně, 2005, 106 s.
- [5] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s. ISBN 04-634-87
- [6] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [7] POSPÍCHAL, J. *Makromolekulární chemie* [online]. [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: <http://jan.pospichal.biz/kestazeni/MakromolekulniChemie.pdf>
- [8] *Copolymer*. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Copolymer>
- [9] *Polyvinylchlorid, PVC*. [online]. [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: [http://www.seilnacht.com/Lexikon/k\\_pvc.html](http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_pvc.html)
- [10] *Termická analýza* [online]. [cit. 2015-03-14]. Dostupné z: [http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab\\_metody/Termicka\\_analyza.pdf](http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Termicka_analyza.pdf)
- [11] TUPÝ, M. Návod do cvičení CJ04 – PLASTICKÉ LÁTKY, FAST-VUT, 2013
- [12] LEDERER, J. *POLYAMIDY (NYLONY)* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/POLYAMIDY07022013.pdf>
- [13] LEDERER, J. *POLYMERY I*. [online]. [cit. 2015-03-23] Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/POLYMERY2013.pdf>

- [14] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011, 276 s. ISBN 978-807-0807-880.
- [15] TUPÝ, M., PETRÁNEK, V. a SOTIRIADIS, K. *TRVANLIVOST STAVEBNÍCH LÁTEK*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Brno, 2015. ISBN 978-80-214-5108-7.
- [16] MLEZIVA, J., *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [17] HUBÁLKOVÁ, H., KRŇOULOVÁ, J. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. 1. vydání. Praha: Galén, 2009. 301 s. ISBN 978-80-7262-581-9.
- [18] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V. a VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [19] ADAMEC, L. *Návrh technologie výroby plastové páčky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 78 s., 5 příloh. Vedoucí diplomové práce Ing. Bohumil Kandus.
- [20] TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI. *Hořlavost plastů*. [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/vip/horlavost.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/horlavost.pdf)
- [21] Research and Markets: Polyvinyl Chloride (PVC) Global Supply Dynamics to 2020 - China Emerges as the Leader in Global Production. [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.businesswire.com/news/home/20110110006117/en/Research-Markets-Polyvinyl-Chloride-PVC-Global-Supply>
- [22] LEDERER, J. *Polyvinylchlorid PVC*. [online]. [cit. 2015-03-23] Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PVC07022013.pdf>
- [23] KOZÁR, L. *Vliv K – hodnoty na mechanické vlastnosti PVC*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2013. 86 s., Vedoucí diplomové práce doc. Ing. David Maňas, Ph.D.
- [24] VAŠÁK, R. *Vliv plniv na vlastnosti měkčených PVC směsí*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009. 106 s., 1 příloh. Vedoucí diplomové práce Ing. Jitka Zyková

- [25] KAFKA, V. Shape memory polymers: A mesoscale model of the internal mechanism leading to the SM phenomena. *International Journal of Plasticity*, 2008, 24 2008, č. 9, s. 1533-1548. ISSN 0749-6419.
- [26] TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI. *Navlhavost polymerů*. [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z:  
[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/tzn/c5/Navlhavost.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c5/Navlhavost.pdf)
- [27] TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI. *Chemická odolnost plastů*. [online]. [cit. 2015-04-17]. Dostupné z:  
[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/vip/chemie.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/chemie.pdf)
- [28] BASS, M. *Handbook of optics. 2nd ed.*. New York: McGraw-Hill, c1995-c2001 ISBN 00713645604.
- [29] *Degradace plastů*. In: [online]. [cit. 2015-03-14]. Dostupné z: <http://vyuka.zmoravec.net/download/koroze-plastu.pdf>
- [30] *The Electromagnetic (EM) Spectrum* [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z:  
<http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20spectrum.html>
- [31] *Ozone Hole* [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z:  
<http://earthobservatory.nasa.gov/IOTD/view.php?id=79198>
- [32] HEMMELOVÁ, S. *Sítování a degradace polymerních filtrů pomocí UV ozařování*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2014. 83 s., Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.
- [33] KUČEROVÁ, I. *Koroze materiálů pro restaurátory* [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z:  
[http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/3\\_1.pdf](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf)
- [34] PROŠEK, P. *Antarktida*, Vydání 1., 345 s. ISBN 80-200-2140-X.
- [35] KUČEROVÁ, I. *Polymerní materiály* [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z:  
[http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/html/polymerni\\_mat.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/html/polymerni_mat.htm)
- [36] BĚHÁLEK, L. *Mechanické vlastnosti polymerů – dynamické rázové namáhání*. [online]. [cit. 2015-04-26]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/11.html>

- [37] *Organická chemie: Makromolekulární látky* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: [http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1\\_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD\\_l%C3%A1tky#Polyethylen\\_PE](http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD_l%C3%A1tky#Polyethylen_PE)
- [38] *Everything About PVC From Manufacturing To Recycling* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: [http://www.renolit.com/fileadmin/renolit/corporate/images/Everything\\_about\\_PVC.pdf](http://www.renolit.com/fileadmin/renolit/corporate/images/Everything_about_PVC.pdf)
- [39] KANIA, Patrik. *Infračervená spektrometrie*. VŠCHT v Praze, Ústav analytické chemie, 2007.

## 6. SEZNAM OBRÁZKŮ

**Obr. 1** — Druhy kopolymerů

**Obr. 2** — Příklad polykondenzace. Karboxylové skupiny a aminoskupiny monomerů reagují za tvorby polyamidu, uvolňuje se voda.

**Obr. 3** — Geometrické typy řetězců

**Obr. 4** — Vzájemná prostorová orientace sousedních stavebních jednotek

**Obr. 5** — Stereochemická orientace substituentů

**Obr. 6** — Strukturální ovlivnění nižšími stupni

**Obr. 7** — Elastomer, který obsahuje mírně zesíťované řetězce a vlivem vnější síly dochází k jeho deformaci, která je vratná

**Obr. 8** — Chování semikrystalického termoplastu při teplotě vyšší než teplota tečené plastu, který obsahuje lineární a mírně rozvětvené makromolekuly

**Obr. 9** — Reaktoplast je tvořen trojrozměrnou sítí a proto při působení vnější síly dochází k jeho destrukci

**Obr. 10** — Polymerace ethylenu

**Obr. 11** — Základní typy polyethylenu – lineární (HDPE), rozvětvený (LDPE)

**Obr. 12** — Elektromagnetické spektrum

**Obr. 13** — Vývoj ozonové anomálie nad Antarktidou

- Obr. 14** — Postupná termická degradace PVAc při teplotě 30-500 °C
- Obr. 15** — Chemismus termické degradace PVAc při teplotě 275-330 °C
- Obr. 16** — Detail měřících cel
- Obr. 17** — Typická křivka DSC
- Obr. 18** — Schéma Mischelsonova interferometru
- Obr. 19** — Rozlisovaná vnitřní část trubky
- Obr. 20** — IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, měřeno transmisí
- Obr. 21** — IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, měřeno na ATR krystalu
- Obr. 22** — IČ spektrum PE trubky, vnitřní a vnější část vzorku, ATR krystal - detail
- Obr. 23** — DSC analýza PE trubky, teplotní záznam a jeho 1. derivace
- Obr. 24** — DSC analýza PE trubky, teplotní záznam - detail
- Obr. 25** — Vizuální porovnání referenční HIF s exponovanou HIF
- Obr. 26** — IČ spektrum PVC hydroizolace – spodní vrstvy + knihovna, měřeno na ATR krystalu
- Obr. 27** — IČ spektrum PVC hydroizolace – vrchní vrstvy + knihovna, měřeno na ATR krystalu
- Obr. 28** — DSC analýza HIF, REF + EXP vzorek, spodní i vrchní část
- Obr. 29** — DSC analýza HIF, REF + EXP vrchní část, detail na očekávaný T<sub>g</sub> přechod

## 7. SEZNAM TABULEK

- Tab. 1** — Složení a struktura stavebních látek – primární struktura – část 1
- Tab. 2** — Složení a struktura stavebních látek – primární struktura - část 2
- Tab. 3** — Vybrané plastické hmoty a jejich obchodné názvy
- Tab. 4** — Porovnání chemických odolností polymerů
- Tab. 5** — Rozpustnost polymerů ve vybraných rozpouštědlech
- Tab. 6** — Charakteristické vlastnosti polyethylenu

**Tab. 7** — Typy UV záření

**Tab. 8** — Energie vazeb některých polymerů

**Tab. 9** — Energie jednoho Einsteinu pro různé vlnové délky světla  $\lambda$

**Tab. 10** — Vlnočty charakteristických vibrací důležitých vazeb a skupin